UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Propriedades Supramoleculares
de
Porfirinas Polinucleares

Koiti Araki
tese de doutoramento

Prof. Dr. Henrique Eisi Toma
Orientador

São Paulo

1994

"PROPRIEDADES SUPRAMOLECULARES DE PORFIRINAS POLINUCLEARES"

KOITI ARAKI

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Inorgânica

Aprovada por:

Prof. Dr. Henrique Eisi Toma
IQ-USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Mário José Politi
IQ-USP

Profa. Dra. Marcia Laudelina Arruda Temperini
IQ-USP

Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli
IQ-UNICAMP

Profa. Dra. Yassuko Yamamoto
FFCLRP-USP

SÃO PAULO, SP
18 DE MARÇO DE 1994

À Iolanda,
minha eterna companheira,
pelo incentivo, apoio
constante e compreensão

**Ao Prof. Dr. Henrique Eisi Toma
pela amizade e à dedicação com
que conduziu minha formação.**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Henrique Toma, pela orientação segura, apoio e amizade.

Aos professores do Instituto de Química, que contribuíram direta ou indiretamente na minha formação e pelo incentivo.

Ao Prof. Najjar e Sr. Aparecido, pelas medidas de susceptibilidade magnética.

Aos Profs. Mário. Politi e Luís. H. Catallani, por me darem acesso ao aparelho de "flash-fotólise" e espectrômetro de luminescência.

Ao Prof. Gianluca C. Azzellini, pela amizade, incentivo e amostras de $[\text{ZnTMPyP}](\text{ClO}_4)_4$ e $[\text{TMPyP}](\text{ClO}_4)_4$.

Ao grupo de espectroscopia molecular, principalmente, os Profs. Drs. Paulo.S. Santos, Márcia Temperini e Osvaldo Sala, e Srs. Luís.F.C. de Oliveira, Mauro C.C. Ribeiro e Henrique Santana, pelos espectros Raman ressonante e discussões.

Aos colegas do grupo, Denise, Vera, Sandra, Anamaria, Izaura, Lisete, Carlos Cunha, Fábio, Herenilton, Izilda, Marco, Francisca, Sheila, Túlio, Edegar e Fauze, pelas discussões, ajuda, amizade e agradável convívio.

Ao Flávio, pelo inestimável auxílio na área da informática e interfaceamento, bem como pela amizade e discussões.

Aos estagiários, Cíntia, Gregoire, Joyce, Alcione, Reginaldo e Sascha, pelos momentos de descontração e contribuição nos trabalhos realizados.

Aos colegas do B2T, Amélia, Alfredo, Fátima, Cristina, Cleonice e Jailson, pela amizade e apoio.

Aos colegas do grupo do Prof. Anson, Drs. D. Conrad, C. Shi, R. Jiang, J.-F. Roland, B. Balazs, R. Pylkki, J. Bart, J. Kwak, C. Lee e S. Kim, pela amizade e discussões.

À Genifer, pela manutenção do laboratório.

À Ivone, Alzilene e Cida, pela amizade e apoio.

À Luzia e Márcio, pelas análises elementares.

Ao Projeto BID/USP, pela oportunidade de conhecer e trabalhar numa instituição de renome internacional como a Caltech.

À Sra. Margaret C. Johnson, pela amizade e incentivo, durante minha estada em Pasadena.

Ao

Prof. Dr. Fred C. Anson, um
agradecimento especial, por
ter me recebido em seus
laboratórios e pelas boas
lembranças de Caltech.

RESUMO

A síntese e a caracterização de uma série de porfirinas polinucleares, por meio de análise elementar, espectroscopia eletrônica e Raman ressonante, voltametria cíclica e espectroeletroquímica, são apresentadas nesta tese. Estas supermoléculas foram obtidas pela coordenação de quatro grupos $\text{Ru}(\text{edta})^-$ ou $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}^+$ aos resíduos piridínicos das meso-tetra(piridil)porfirinas base-livre e metaladas.

As propriedades eletrocatalíticas, fotoquímicas e fotofísicas foram estudadas, dando especial atenção às propriedades supramoleculares resultantes da interação entre as porfirinas e os complexos de rutênio periféricos.

Também, foi explorada a capacidade singular desses complexos de formar filmes. Estes materiais são excelentes condutores iônicos e eletrônicos, e se comportam como fotocondutores moleculares, possibilitando a conversão de energia luminosa em elétrica. A possibilidade de utilizar estes filmes na confecção de dispositivos, tais como retificadores, amplificadores e transístores, assim como, células fotoelétricas e fotoeletroquímicas, abre novas perspectivas na área da fotoeletrônica molecular.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of a series of polynuclear porphyrins by elementary analysis, electronic and resonance Raman spectroscopy, cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry, are presented. Those supermolecules were obtained by attaching Ru(edta)- or Ru(bipy)₂Cl⁺ groups to the four pyridine residues of the free-base or the metallated meso-tetra(pyridil)porphyrins.

Their electrocatalytical, photochemical and photophysical properties were studied. Special attention were paid to the supramolecular properties resulting from the interaction of the porphyrin and the peripheral ruthenium complexes.

The unusual ability of these complexes to form stable films was also explored. These materials are excellent ionic and electronic conductors and act as molecular photoconductors, converting light into electricity. The films can be used for the design of electronic devices such as rectifiers, amplifiers and transistors, as well as, of photoelectric and photoelectrochemical cells.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE	iii
ABREVIATURAS	vi
I- OBJETIVOS	1
II- INTRODUÇÃO	5
II.a- O Reconhecimento Molecular	6
II.b- Processos Envolvendo Estados Excitados	9
II.c- Reações de Transferência de Elétrons	13
II.c.1- Teoria do Estado de Transição	14
II.c.2- A Energia Reorganizacional	16
II.c.3- O Fator Eletrônico	17
II.c.4- A Região Invertida de Marcus	19
II.c.5- Tratamento dos Sistemas Não-Adiabáticos	21
II.c.6- Complexos de Valência Mista	22
II.c.7- A Constante de Comproporcionamento	25
II.d- Processos de Transferência de Energia	26
II.d.1- Transferência de Energia Por Ressonância ou Interação Dipolo-Dipolo	26
II.d.2- Transferência de Energia pelo Mecanismo de Troca	27
II.e- Porfirinas Supramoleculares	30
III- PARTE EXPERIMENTAL	46
III.a- Equipamentos, Reagentes e Solventes Utilizados	46
III.b- Preparação do $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$	48
III.c- Preparação das Porfirinas Polinucleares	48
III.d.1- $\text{Na}_4[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]$ e $\text{Na}_4[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]$	48
III.d.2 Preparação dos $[\text{M-TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$	49
III.d.3- Resultados das Análises Elementares	50
IV- ESPECTROS ELETRÔNICOS	51
IV.a- $[\text{H}_2\text{TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$	52
IV.b- $[\text{M-TPyP}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$ e $[\text{M-TPyP}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\}_4]^{4-}$	55

V- ESPECTROS RAMAN RESSONANTE	55
V.a- $[M-TPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4](TFMS)_4$	59
V.b- $Na_8[Fe^{III}TPyP\{Ru^{II}(edta)\}_4]$	65
V.c- Sumário	69
VI- VOLTAMETRIA CÍCLICA	70
VI.a- $[FeTPyP\{Ru(edta)\}_4]$ e $[CoTPyP\{Ru(edta)\}_4]$	70
VI.b- $[M-TPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]$	72
VI.b.1- $[H_2TPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]^{4+}$	72
VI.b.1.1- Em DMF	72
VI.b.1.2- Em Acetonitrila	76
VI.b.1.3- Em Meio Aquoso	76
VI.b.2- $[NiTPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]^{4+}$	79
VI.b.2.1- Em DMF	79
VI.b.2.2- Em Acetonitrila	81
VI.b.3 $[CuTPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]^{4+}$	83
VI.b.3.1- Em DMF	83
VI.b.3.2- Em Acetonitrila	83
VI.b.4- $[ZnTPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]^{4+}$	86
VI.b.4.1- Em DMF	86
VI.b.4.2- Em Acetonitrila	86
VI.b.5- $[FeTPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]^{5+}$	89
VI.b.5.1- Em DMF	89
VI.b.5.2- Em Acetonitrila	89
VI.b.6- $[MnTPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]^{5+}$	92
VI.b.6.1- DMF	92
VI.b.6.2- Acetonitrila	92
VI.b.7- $[CoTPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]^{5+}$	96
VI.c- Sumário	96
VII- ESPECTROELETROQUÍMICA	98
VII.a- $[CuTPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]^{4+}$	98
VII.b- $[H_2TPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]^{4+}$ e $[H_4TPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]^{6+}$	101
VII.c- $[NiTPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]^{4+}$	104
VII.d- $[FeTPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]^{5+}$	107
VII.e- $[ZnTPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]^{4+}$	110
VII.f- $[CoTPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]^{5+}$	114
VII.g- $[FeTPyP\{Ru(edta)\}_4]^{3-}$	119
VII.h- $[CoTPyP\{Ru(edta)\}_4]^{3-}$	123
VII.i- Sumário	123

VIII- PROPRIEDADES DAS PORFIRINAS POLINUCLEARES	125
VIII.a- Formação de Filmes	125
VIII.b- Propriedades Eletrocatalíticas	132
VIII.b.1- Redução de O ₂	132
1) [FeTPyP{Ru(edta)} ₄]	132
2) [CoTPyP{Ru(edta)} ₄]	134
3) Filmes de Fe e [CoTPyP{Ru ^{II} (bipy) ₂ Cl} ₄](TFMS) ₅	137
c) Redução de CO ₂	139
d) Propriedades Fotofísicas e Fotoquímicas	143
d1) Espectros de Emissão	143
d2) Espectros do Estado Excitado	148
d3) Espectros de Fotocorrente	151
e) Sumário	154
IX- CONSIDERAÇÕES FINAIS	155
X- APÊNDICE	
A) Dedução da lei de velocidade da reação de transferência eletrônica	158
B) Dedução da relação E _{op} /E _{th} numa reação de transferência eletrônica	159
XI- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161

A B R E V I A T U R A S

DMF	N,N-dimetilformamida
TEAClO ₄	perclorato de tetra(etil)amônio
TEAPF ₆	hexafluorofosfato de tetra(etil)amônio
TFMS	ânion trifluorometanossulfonato
NaTFA	trifluoro(acetato) de sódio
HOAc/NaOAc	ácido acético/acetato de sódio
RNA	ácido ribonucleico
DNA	ácido desoxirribonucleico
bipy	bipiridina
py	piridina
isonic	4-piridil(amida) ou isonicotinamida
2,3-dpp	2,3-bis(2-piridil)pirazina
pyP	um ligante qualquer
HOMO	orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	orbital molecular vazio de menor energia
BChl	baterioclorofilas
BPh	bacteriofeofitina
H ₂ TPyP	5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfirina
M-TPyP	5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfirinato de um metal de transição
Ru(edta)	grupo (etilenodiaminatetraacetato)rutenato
FTF4	diporfirina cofacial de Collman (face-to-face porphyrin)
ZnTTPyP	tritolil(4-piridil)porfirinato zinco(II)
H ₂ TPP	5,10,15,20-tetrafenilporfirina
H ₂ OEP	2,3,7,8,12,13,17,18-octaetilporfirina
H ₂ TMPyP ⁴⁺	5,10,15,20-tetra(N-metil-4-piridínio)porfirina
MV ²⁺	cátion (N,N'-dimetil)4,4'-bipiridínio
BV ²⁺	cátion (N,N'-dibenzil)4,4'-bipiridínio
[Ru(bipy) ₃] ²⁺	cátion tris(2,2'-bipiridina)rutênio(II)
MLCT	transição de transferência de carga metal-ligante
H ₂ P	porfirina base-livre
Q	quinona
ciclam	1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano
phen	1,10-fenantrolina
TEOA	tri(etanol)amina
EPH	eletrodo padrão de hidrogênio
Rr	Raman ressonante
VC	voltamograma cíclico

I- OBJETIVOS

Nos sistemas biológicos as transformações químicas ocorrem nos sítios ativos das diversas biomoléculas de forma eficiente, com grande especificidade e seletividade. As reações seguem uma seqüência coerente de eventos ditada pela organização das enzimas e outras biomoléculas dentro das células¹. A química tradicional parecia não ser capaz de esclarecer por que elas tem tal propriedade. Assim, as idéias concernentes ao reconhecimento molecular e a necessidade de se estudar moléculas mais complexas foram sendo exploradas de forma cada vez mais intensiva, culminando na premiação, em 1988, dos trabalhos desenvolvidos por Lehn², Cram³ e Pedersen⁴ nessa área. Contudo, tais trabalhos exploravam quase que exclusivamente o enorme volume de conhecimentos sobre síntese orgânica, deixando em segundo plano uma das mais atraentes perspectivas na área da química supramolecular: a química dos compostos de coordenação. Em meados da década de 80, nosso grupo já dispunha de uma bagagem significativa nessa área, em virtude dos trabalhos relativos à estrutura e a reatividade, principalmente, dos complexos de $\text{Fe}(\text{CN})_5$, de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5$ e de $\text{Ru}(\text{edta})$ com ligantes N-heterocíclicos⁵⁻⁷.

Os estudos realizados por Creutz e Taube⁸, em 1969, com o complexo μ -(pirazina)bis{pentaamin(rutênio)}, motivaram muitos grupos a estudarem os complexos de valência mista⁹. Os resultados obtidos demonstravam experimentalmente que existia uma íntima relação entre as transições eletrônicas, a velocidade de transferência de elétrons e de energia e o grau de acoplamento eletrônico entre os sítios envolvidos nos processos considerados. E, dependendo do grau de interação entre os sítios, as propriedades dos complexos iniciais poderiam ser dramaticamente modificados. Assim, o primeiro passo no uso de complexos como "tijolos moleculares" ("building blocks") foi dado.

Fig. 1: Estrutura do μ -{tris(bipirazina)rutênio(II)}hexakis{pentacianoferrato}.

O primeiro composto preparado pelo grupo¹⁰, utilizando complexos como "tijolos moleculares", foi o μ -{tris(bipirazina)rutênio(II)}hexakis{pentacianoferrato}, em 1986 (fig.1). O complexo tris-(bipirazina)rutênio(II) é um ligante ponte tridimensional simétrico, que possui seis átomos de nitrogênio coordenantes. Imaginou-se que os seis grupos pentacianoferratos coordenados pudessem aumentar a eficiência do processo de supressão oxidativa do complexo de rutênio e, também, que atuassem como mediadores no processo de redução de um substrato presente em solução. O derivado contendo grupos $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6$,¹¹ e Ruedta¹² ao invés de grupos pentacianoferrato, também, foram estudados, seguido pelos complexos polinucleares tendo como "building blocks" clusters trigonais de rutênio¹³⁻¹⁶ (fig. 2). Estes formam supermoléculas planares com simetria D_{3h} , que podem atuar como reservatório ou receptor de elétrons, além de terem propriedades eletrocromicas. Além disso, estruturas polinucleares oligoméricas ou poliméricas contendo complexos poliimínicos de ferro¹⁷ foram obtidas, por meio da condensação de 2,6-diacetil(piridina) com aminas primárias do tipo $\text{NH}_2\text{-R}$, utilizando o efeito "template". O grupo R contém átomos coordenantes como aminas e imidazóis, que possibilitam a formação de complexos polinucleares ou polímeros (fig.3).

Fig.2: Supermoléculas baseadas em cluster trigonais de rutênio.

Fig.3: Estrutura de uma poliimina dimérica com grupos coordenantes laterais.

Concomitantemente com o avanço dos trabalhos desenvolvidos no grupo, o estudo de sistemas polinucleares ganhou destaque a nível internacional. Vários grupos de pesquisa, motivados pelas idéias disseminadas por Lehn e colaboradores², se voltaram ao estudo de tais sistemas supramoleculares. Por exemplo, Balzani, Scandola e colaboradores¹⁸ estão explorando intensamente esta área, mas poucos sistemas utilizaram o conceito de complexos como "tijolos moleculares".

Os trabalhos utilizando meso-tetra(piridil)porfirina como ligante ponte para a preparação de complexos polinucleares (fig.4), foram iniciados em 1987. Vários complexos periféricos, tais como $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, Ruedta, $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}^+$ e $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$, constavam da série de derivados a serem preparados. A síntese e caracterização da meso-tetra(piridil)porfirina base-livre modificada com grupos $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5$ e o FeTPyP modificado com grupos Ruedta fizeram parte do trabalho de dissertação de mestrado¹⁹, defendida em 1989.

Fig.4: Estrutura das porfirinas polinucleares derivadas da meso-tetra(piridil)porfirina.

Nesta tese foi dada continuidade aos trabalhos anteriores, com os derivados de Ruedta, e ampliou-se a série das porfirinas polinucleares com a inclusão dos derivados de $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}^+$. Além disso, foi preparada a série de metaloporfirinas contendo íons da primeira série de transição, como o Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . O estudo desses derivados se justifica, pois a natureza do íon metálico altera completamente as propriedades químicas e fotoquímicas do grupo central. Por isso tais metaloporfirinas tem sido utilizados como modelos de várias biomoléculas, tais como o citocromo-c oxidase²⁰ e P-450²¹, o fator F-430²² e do sistema fotossintético²³⁻²⁴ natural. Esse comportamento ímpar amplia e diversifica as combinações possíveis entre as propriedades do grupo central com aquelas dos grupos periféricos.

O nível da abordagem foi bastante ampliado, pela combinação de técnicas recém disponíveis no grupo tais como espectroscopia de emissão e fotoeletroquímica; e outros disponíveis no Instituto de Química como Raman ressonante e "flash-fotólise", além das técnicas convencionais. Assim, foi possível estudar as propriedades eletrocatalíticas, fotoquímicas e fotoeletroquímicas, principalmente, explorando as interações entre o grupo porfirínico e os complexos de rutênio periféricos. O sistema é extremamente rico e apresenta várias propriedades supramoleculares, como poderá ser constatado ao final desta tese.

II- INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a ciência em seu rápido desenvolvimento vem adentrando novas fronteiras, explorando o que até então, somente a natureza parecia dominar: a química supramolecular. Esta "nova química" visa as propriedades oriundas da associação de duas ou mais moléculas, que podem existir independentemente, gerando supermoléculas. Nestas estão presentes grupos que podem interagir entre si cooperativamente, de forma a propiciar o aparecimento de novas propriedades, que não sejam simplesmente a somatória das propriedades de seus componentes². Podem ser citados como exemplos, o reconhecimento molecular, similar àquele observado nas enzimas em relação a seus substratos; a organização molecular que possibilita a ocorrência de várias transformações sucessivas de forma ordenada e eficiente e a modificação das propriedades de uma ou mais espécies em função dos efeitos sinérgicos e/ou cooperativos dos grupos a ela associados.

A natureza é a principal fonte de inspiração, pois utiliza habilmente os conceitos citados de modo a satisfazer os requisitos necessários para sustentar a vida. Podemos citar como exemplos a atuação dos citocromos, da hemoglobina e do citocromo P-450. O sítio ativo das três biomoléculas acima citadas é o grupo heme^{1,21,25}. Contudo, dependendo do grupo proteico ao qual estiver ligado, pode atuar, respectivamente, como transportador de elétrons, transportador de oxigênio ou como catalisador, que ativa o O₂ promovendo reações de monooxigenação de substratos orgânicos, formando álcoois, cetonas ou epóxidos.

O controle das propriedades de uma dada substância por meio de interações com outras espécies, depende do conhecimento detalhado das propriedades químicas, eletrônicas e estereoquímicas de todos os componentes envolvidos. Com o desenvolvimento vertiginoso da informática, atualmente, os programas de modelagem molecular se constituem em poderosos instrumentos que podem ser utilizados no projeto de moléculas com propriedades específicas e no estudo daquelas já existentes. Os avanços nesta área tem sido muito rápidos, sendo disponíveis programas sofisticados capazes de calcular com razoável precisão as energias das várias conformações possíveis em moléculas orgânicas, as interações intra e intermoleculares em cadeias polipeptídicas com milhares de átomos, as distâncias e os ângulos de ligação, etc. Entretanto, a situação não é tão favorável no caso de espécies contendo átomos pesados, como por exemplo os compostos de coordenação. Assim, apesar de todos os avanços, ainda existem restrições ao uso da informática. Além disso, todo o conhecimento atualmente disponível continua sendo insuficiente, para se projetar e sintetizar moléculas tão perfeitas e sofisticadas quanto as moléculas biológicas.

Numa série de trabalhos que culminaram com o Prêmio Nobel em 1988, Lehn e colaboradores² demonstraram a viabilidade do uso dos princípios enumerados acima no planejamento de moléculas mais simples com propriedades específicas, num verdadeiro trabalho de engenharia a nível molecular. Podemos citar como exemplo a zinco porfirina da figura 5A, que interage especificamente com 1,9-(diamin)nonano, formando um complexo do tipo hospedeiro-convidado. No entanto, se íons Ag⁺ forem coordenados aos dois anéis macrocíclicos (fig.5B) ligados covalentemente à zinco porfirina um novo tipo de interação aparece. Os íons prata atuam como receptores de elétrons, reagindo rapidamente

com o estado singlete excitado da porfirina, reduzindo-se a átomos de prata. Este tipo de transferência eletrônica foto-induzida se constitui na primeira etapa no processo de conversão de energia luminosa em energia elétrica ou química, em sistemas fotogalvânicos e fotossintéticos, respectivamente.

Fig. 5: Zinco porfirinas supramoleculares estudadas por Lehn e colaboradores: A) formação do complexo hospedeiro-convidado entre a porfirina modificada com anéis macrocíclicos e 1,9-(diamin)nonano e B) complexo polinuclear contendo íons prata coordenados aos anéis macrocíclicos.

Em função do exposto acima, os parágrafos abaixo serão dedicados à apresentação dos princípios utilizados para a interpretação das propriedades decorrentes da interação dos componentes nas supermoléculas. Concomitantemente, serão apresentados exemplos para ilustrar os avanços na área e localizar o trabalho desenvolvido dentro do contexto histórico. Neste sentido, este capítulo se restringirá basicamente ao estudo de moléculas contendo dois ou mais íons metálicos, os quais podem ser genericamente denominados moléculas polinucleares.

II.a- O Reconhecimento Molecular

O reconhecimento molecular^{2,26} é um fenômeno onipresente nos sistemas biológicos, que possibilita a ocorrência de reações químicas regio e estereo-específicas catalisadas pelas enzimas. As informações necessárias para que as proteínas naturais se dobrem de forma a alcançarem as estruturas terciárias e quaternárias adequadas, estão armazenadas na estrutura primária das proteínas, ou seja, na sequência de aminoácidos. Este tipo de comportamento pode ser observado porque vários aminoácidos contidos na cadeia formam ligações S-S ou interagem fracamente por meio de ligações de hidrogênio, tornando aquelas conformações estáveis termodinamicamente. Portanto, o reconhecimento molecular é um fenômeno que depende basicamente do tipo de interação, do número e disposição espacial dos sítios interagentes e dos efeitos estéricos existentes

numa dada conformação. Quando se trata do reconhecimento molecular envolvendo por exemplo, um convidado e um hospedeiro³ ou uma enzima e seu substrato, deve-se considerar também a adequação do convidado à topologia do sítio receptor do hospedeiro.

O reconhecimento molecular é a chave dos fenômenos de auto-formação (self-assembly) de compostos de adição, à partir de seus componentes. Por exemplo, o mosaico do tabaco é um vírus constituído por uma única cadeia de RNA, com 6.400 nucleotídeos, e 2.130 cadeias idênticas de proteína. Quando os dois constituintes são misturados, o vírus ativo é integralmente reconstituído²⁶, sendo que a velocidade de reconstituição segue um padrão semelhante ao das reações químicas convencionais. O mesmo tipo de comportamento pode ser observado no caso do DNA, no qual ocorre o emparelhamento cooperativo de milhares de bases nucleicas por meio de ligações de hidrogênio, que culmina na formação e estabilização da α -hélice.

Observa-se que a integridade daqueles compostos de adição é mantida devido à presença de um número muito grande de ligações fracas, principalmente ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. O uso de interações fracas traz algumas vantagens decorrentes da reversibilidade das reações de formação e dissociação das ligações. Por exemplo as partes incorretamente formadas ou eventuais erros de conformação podem ser corrigidos automaticamente, como se existisse um mecanismo de auto-verificação e de auto-correção. Isso não seria uma tarefa muito fácil caso as ligações fossem fortes.

O fenômeno do reconhecimento molecular e auto-formação está presente no cotidiano do químico. Podemos citar como exemplos a formação de cristais, a formação de micelas e vesículas e a formação de monocamadas do tipo Langmuir-Blodgett. Um exemplo particularmente interessante é a interação entre íons metálicos e bases de Lewis em compostos de coordenação²⁷. Tais compostos possuem geometrias mais ou menos bem definidas e podem ser facilmente formados à partir dos seus componentes, exibindo uma ampla faixa de valores de constantes de estabilidade e velocidades de formação e dissociação²⁸⁻³⁰. Além disso, tais propriedades podem ser modificadas introduzindo-se pequenas variações nos ligantes, o que permite fazer ajustes finos de modo a se obter as propriedades desejadas.

Assim, a interação entre íons metálicos e ligantes pode ser utilizada para a síntese de novos compostos, por exemplo ligantes macrocíclicos, por meio do que se convencionou denominar efeito "template"³¹. Neste caso o íon metálico atua como um molde para aproximar e orientar adequadamente as moléculas dos reagentes no espaço. Sanders e colaboradores³² utilizaram o efeito template para favorecer a formação de dímeros e tetrâmeros lineares de zinco porfirinas, utilizando 4,4'-bipiridina e meso(tetrapiridil)porfirina como moldes. Pode-se notar que a conformação do tetrâmero, nos dois complexos do tipo hospedeiro-convidado mostrados na figura 6A, muda de acordo com a disposição espacial dos sítios interagentes na molécula molde. Lehn e colaboradores³³ obtiveram uma dupla hélice ao juntar um polímero de 2,2'-bipiridina, conectados por meio de pontes 2-oxapropileno, com íons Cu^+ , mimetizando o DNA (fig.6B). O ligante 2,2'-bipiridina é um ótimo ligante e o íon Cu^+ forma complexos pseudo-tetraédricos de forma reversível, promovendo o emparelhamento cooperativo de duas cadeias do polímero. Sauvage e colaboradores³⁴ utilizaram uma idéia semelhante para obter uma catenana (fig.6C), reforçando a possibilidade de se utilizar os princípios do reconhecimento molecular e da auto-formação dos compostos de coordenação na preparação de novos compostos.

Fig.6: A) Conformação do dímero e tetrâmero de uma cadeia de porfirinas na presença de 4,4'-bipy e TPyP; B) Estrutura do poli-2,2'-bipy na presença de -ions Cu^+ e C) Esquema do método de preparação de uma catenana utilizando o efeito template.

II.b- Processos Envolvendo Estados Excitados

A interação entre a luz e a matéria é de fundamental importância para a manutenção da vida no nosso planeta. Na realidade, praticamente toda a energia que utilizamos, desde os combustíveis fósseis e carboidratos (fotossíntese) até mesmo a energia eólica, é proveniente da energia solar. Os fenômenos fotofísicos e fotoquímicos envolvidos nos processos de conversão de energia eletromagnética em energia elétrica, química ou térmica, somente podem ser verdadeiramente compreendidos quando a luz é considerada como sendo constituída por unidades discretas denominadas fótons. Cada fóton possui uma energia específica definida pela frequência da radiação, ν , segundo a equação

$$E = h\nu \quad (\text{eq.1})$$

onde h é a constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s) e ν é a frequência da luz em hertz (Hz).

Pode-se ter uma idéia da energia contida nos fótons comparando-a com a energia das ligações químicas que, geralmente, é expressa em quilojoules por mol. Um mol de fótons é denominado um Einstein. Assim, as energias de um Einstein de fótons de 200 e 800 nm são, respectivamente, 598 e 150 kJ/mol, ou seja, da mesma ordem de grandeza das energias necessárias para quebrar as ligações químicas.

Fig.7: Diagrama de Jablonski qualitativo mostrando os eventos que ocorrem após a absorção de um fóton. S=estado singlete, T=estado triplete, abs=absorção, fluor=fluorescência, fosf=fosforescência, ci=conversão interna, rv=relaxação vibracional, cis=conversão intersistema, P=produtos de reação unimolecular e R=receptor de energia ou reagente redox. Os traços cheios indicam processos radiativos e os traços ondulados e pontilhados processos não-radiativos.

Quando uma molécula absorve um fóton e vai para um estado excitado³⁵⁻³⁷, esta nova espécie com conteúdo energético superior ao do estado fundamental, pode sofrer vários tipos de transformações até voltar ao estado inicial (fig.7). A espécie gerada imediatamente após a absorção de um fóton, geralmente, possui o mesmo estado de spin do estado fundamental³⁸ e se encontra num estado vibracionalmente excitado. Contudo, rapidamente transfere este excesso de energia para o meio e alcança o estado vibracional de equilíbrio (relaxação vibracional). Se a espécie ainda estiver num estado eletronicamente excitado de alta energia, esta decai rapidamente (picosegundos) até o estado excitado de menor energia (conversão interna). A partir deste estado excitado a molécula pode decair radiativamente ou não radiativamente para o estado fundamental, transferir elétrons ou energia, se decompor, reagir com alguma espécie presente no meio, ou mudar de estado de spin (cruzamento intersistema) gerando um estado excitado de maior multiplicidade e, portanto, de menor energia. A espécie que se encontra nesse estado possui um tempo de vida muito maior (algumas centenas de milissegundos) que o do estado de mesma multiplicidade, pois naquele caso a transição para o estado fundamental é proibida. Assim, esta pode reagir de forma mais efetiva com as espécies presentes no meio por uma das vias citadas acima, pois pode sofrer várias colisões antes de ser desativado termicamente ou radiativamente (fosforescência). A eficiência do cruzamento intersistema aumenta significativamente na presença de átomos pesados³⁶, em virtude do maior grau de acoplamento spin-órbita. Neste tipo de interação o momento de spin se acopla com o momento magnético orbital e a função spin é descaracterizada, não mais podendo ser considerada uma função independente. Este tipo de interação aumenta à medida que aumenta o número atômico dos átomos presentes na molécula, levando à relaxação da regra de seleção por spin, como ocorre no caso dos complexos de rutênio polipiridinas³⁹.

Como visto acima existem vários eventos ocorrendo simultaneamente, que levam ao desaparecimento da espécie no estado excitado³⁵⁻³⁷. Portanto, a velocidade de desaparecimento desta espécie pode ser tratada como sendo uma cinética competitiva. Supondo-se que a espécie no estado excitado seja desativada exclusivamente por meio dos processos unimoleculares mostrados abaixo, podemos analisar quantitativamente o fenômeno.

Aplicando-se a aproximação do estado estacionário para A^* , temos que

$$\frac{d[A^*]}{dt} = I_m - k_1[A^*] - k_2[A^*] = 0 \quad (\text{eq.5})$$

$$I_m = (k_1 + k_2)[A^*] \quad (\text{eq.6})$$

$$\phi_1 = \frac{k_1[A^*]}{I_m} = \frac{k_1[A^*]}{(k_1 + k_2)[A^*]} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad (\text{eq.7})$$

onde, I_m é o número médio de einsteins absorvidos pelo reagente por unidade de volume e de tempo e ϕ_1 é definido como sendo o rendimento quântico do processo 1, ou seja, o número de mols dos produtos gerados através do caminho 1 por mol de fótons absorvido. As considerações acima podem ser estendidas para casos mais complicados. De forma geral o rendimento quântico de um processo qualquer dentre os n possíveis é definido pela equação

$$\phi_a = \frac{k_a}{\sum_n k_n} \quad (\text{eq.8})$$

O tempo de vida³⁵⁻³⁷ τ de uma espécie no estado excitado é definido como sendo o inverso da somatória das constantes de velocidade de primeira ordem, de todos os eventos n que levam ao consumo daquela espécie, ou seja,

$$\tau = \frac{1}{\sum_n k_n} \quad (\text{eq.9})$$

O excesso de energia adquirida por uma molécula pode ser utilizada para provocar uma transformação química (processo fotoquímico) ou pode ser dissipada por meio de processos físicos regenerando a molécula no estado fundamental. Esses processos fotofísicos podem ocorrer radiativa ou não-radiativamente. Os processos não-radiativos incluem os decaimentos térmicos unimoleculares e os processos de supressão bimoleculares. Estes estão relacionados com as reações bimoleculares de transferência de energia e de elétrons para um receptor. A constante de velocidade da reação bimolecular entre a espécie no estado excitado e um supressor pode ser determinado utilizando-se a equação de Stern-Volmer³⁷,

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [S] \quad \text{ou} \quad \frac{\phi_0}{\phi} - 1 = \tau_0 k_q [S] \quad (\text{eq.10})$$

onde, τ_0 e τ são o tempo de vida da espécie no estado excitado na ausência e na presença do supressor, respectivamente, k_q é a constante de velocidade da reação, $[S]$ é a concentração do supressor e ϕ_0 e ϕ são, respectivamente, os rendimentos quânticos de emissão na ausência e na presença do supressor.

Os processos radiativos podem ocorrer por meio da emissão de um fóton à partir do estado excitado de mesma multiplicidade (fluorescência) ou de maior multiplicidade (fosforescência). Geralmente, a banda de fluorescência encontra-se deslocada para regiões de energias menores (deslocamento Stokes) pois as superfícies de energia potencial do estado fundamental e do estado excitado são diferentes e se encontram deslocados um em relação ao outro. Além disso, deve-se considerar o princípio de Franck-Condon, segundo o qual as transições são verticais, ou seja, as coordenadas nucleares se mantêm inalteradas durante uma transição eletrônica, pois os elétrons movimentam-se muito mais rapidamente que os núcleos. Se as duas superfícies de energia potencial forem iguais a de dois osciladores harmônicos idênticos, que se encontram deslocadas em relação às suas

posições no eixo das coordenadas nucleares, a banda de emissão deve ser a imagem especular da banda de absorção correspondente.

Foi mencionado acima que quando uma molécula absorve um fóton e vai para um estado eletronicamente excitado, é produzido uma nova espécie capaz de participar de dois eventos de grande interesse: as reações de transferência de energia e de elétrons. Contudo, tais reações não ocorrem com moléculas em qualquer estado excitado. Segundo a regra de Kasha, somente o estado excitado de menor energia, em cada um dos estados de spin possíveis, subsiste por tempo suficientemente longo para sofrer algum tipo de transformação. Além disso, a relaxação vibracional em fase condensada é muito rápida, de modo que somente as espécies no estado excitado vibracionalmente equilibrado devem ser considerados. Isto implica que tais reações bimoleculares podem ser tratadas da mesma forma que as reações química convencionais, utilizando-se argumentos cinéticos e termodinâmicos conhecidos pelos químicos.

Uma reação de transferência de energia ocorre quando $E_{0-0}(D^*,D) > E_{0-0}(R^*,R)$, ou seja, a diferença de energia entre o estado excitado e fundamental em D (transição 0-0) deve ser maior do que a mesma diferença de energia em R. No caso de reações de transferência de elétrons, o potencial redox da espécie no estado excitado⁴⁰ pode ser calculado a partir do potencial padrão no estado fundamental e E_{0-0} , em eV. Note que E_{0-0} não é a energia correspondente à transição eletrônica. A espécie no estado excitado pode atuar como redutor ou como oxidante, como mostrado nos esquemas das figuras 8A e 8B e equações 14A e 14B, respectivamente. Na figura 8A (D^* como redutor) são mostradas as curvas de energia potencial das espécies nos estados fundamental mais estável (D) e oxidado (D^+) e no estado excitado (D^*). Também são indicadas as diferenças de energia E_{0-0} , $E^0(D^+/D)$ e $E^0(D^+/D^*)$. As setas indicando tais diferenças de energia foram orientadas estritamente de acordo com o sentido termodinâmico dos processos considerados. Note que o potencial do estado excitado pode ser calculado utilizando-se um ciclo termodinâmico. Na figura 8B é mostrado o esquema correspondente ao caso em que a espécie no estado excitado atua como oxidante. Pode-se constatar analisando-se a figura 8 que as espécies no estado excitado são ao mesmo tempo melhores oxidantes e melhores redutores que as respectivas espécies no estado fundamental.

As supermoléculas de interesse nesta tese podem ser consideradas como sendo constituídas por dois ou mais sítios ativos conectados por meio de uma molécula ponte. Nos parágrafos que se seguem serão discutidos o papel da molécula ponte na determinação do grau de interação eletrônica entre os sítios e a influência de tal interação nas propriedades dos mesmos. Neste sentido serão sucintamente abordados as teorias utilizadas para explicar as reações de transferência de elétrons e de energia.

Fig.8: A) Esquema qualitativo mostrando as curvas de energia potencial das espécies mais estável (D) e oxidada (D^+) no estado fundamental e no estado excitado (D^*), assim como a equação e as diferenças de energia relevantes ao cálculo do potencial redox do par D^+/D^* . B) Esquema análogo ao mostrado em A para o caso do par redox D^*/D^- .

II.c- Reações de Transferência de Elétrons

Reações nas quais ocorrem transferências de elétrons estão presentes em muitos processos físicos, químicos e biológicos. Podem ser citados como exemplos a condutividade elétrica, as propriedades magnéticas, as reações redox em geral, a respiração celular e a fotossíntese entre outros. O formalismo utilizado para explicar as reações de transferência de elétrons pode ser utilizado para explicar as propriedades decorrentes da interação eletrônica entre dois ou mais sítios. As grandezas das constantes de velocidade das reações redox estão diretamente relacionadas com o grau de acoplamento eletrônico entre os grupos envolvidos.

Quando uma espécie ganha ou perde um elétron sua configuração nuclear de equilíbrio se altera, analogamente às espécies nos estados fundamental e excitado numa transição eletrônica. Nesse caso, a energia necessária para que ocorra a transição é transportada pelo próprio fóton, enquanto que a energia necessária para suplantarmos a barreira de energia de ativação das reações redox é fornecida pela energia térmica existente no meio. A natureza desta energia de ativação pode ser melhor compreendida no modelo clássico⁴¹⁻⁴³, que utiliza a teoria do estado de transição para fazer a abordagem quantitativa das velocidades de transferência de elétrons entre um doador e um receptor.

Uma descrição detalhada da teoria clássica de Marcus pode ser vista na tese de Lellis⁴⁴, desenvolvido no grupo, em 1983

II.c.1- Teoria do Estado de Transição

Se for considerado como sistema uma supermolécula contendo um doador, D, ligado a um receptor, R, por meio de uma molécula ponte como modelo, a difusão dos reagentes para formar o complexo precursor pode ser excluída visto que a reação será intramolecular. Por isso, as velocidades de transferência de elétrons podem atingir valores extremamente elevados sem serem limitadas pela velocidade de difusão dos reagentes. Os passos descritos na equação 15 devem ser considerados para que a lei da conservação de energia seja satisfeita durante a reação.

onde D-R e D^+-R^- são os complexos nos estados inicial, A, e final, B, termicamente equilibrados, $\langle D-R \rangle^*$ e $\langle D^+-R^- \rangle^*$ são, respectivamente, os complexos ativados antes e depois da transferência de um elétron. Considerando-se que os estados inicial e final possam ser descritos por meio de funções de ondas localizadas sobre os dois sítios redox, a energia potencial do complexo precursor em função das coordenadas nucleares pode ser representada por uma superfície de energia potencial de um oscilador harmônico. Esta superfície terá um mínimo no local correspondente à coordenada nuclear do doador no complexo D-R. O mesmo tipo de gráfico pode ser traçado para o complexo resultante da transferência de um elétron. Contudo, o mínimo desta superfície de energia potencial⁴⁵⁻⁴⁶ estará deslocado em relação ao do complexo inicial e coincidirá com a coordenada nuclear do receptor no complexo D^+-R^- .

Na figura 9 são mostradas as curvas de energia potencial correspondentes ao caminho de reação mais provável. A transferência de um elétron no complexo implica na passagem de um elétron da curva da esquerda para a da direita. Observa-se que existem duas maneiras de se alcançar tal objetivo: a molécula precursora a) pode adquirir energia térmica (E_{th}) suficiente para alcançar o ponto de intersecção entre as duas curvas para, em seguida, ocorrer a transferência do elétron ou b) pode absorver um fóton com energia igual a E_{op} e sofrer uma transição vertical. Este tipo de transição eletrônica é denominado transição de intervalência no caso de complexos de valência mista.

As coordenadas nucleares do complexo D-R e D^+-R^- são exatamente iguais no ponto de intersecção entre as duas curvas, mas diferem daquelas do estado de equilíbrio térmico. Portanto, o complexo ativado pode ser definido como a molécula precursora numa configuração nuclear de um estado vibracionalmente excitado. Desta forma satisfaz-se a regra de Franck-Condon, segundo a qual as frequências de vibração dos núcleos e as distâncias interatômicas não devem se alterar durante uma transição eletrônica, visto que os elétrons se deslocam muito mais rapidamente que os núcleos. O deslocamento da densidade eletrônica de D para R deve provocar uma redistribuição das moléculas do solvente na vizinhança do complexo. Assim, para se chegar à configuração do complexo ativado, as moléculas do solvente devem se rearranjar de forma a alcançarem uma configuração de não-equilíbrio semelhante àquele descrito para o complexo nos estados inicial e final, de modo a satisfazer a lei da conservação de energia.

Fig.9: Curvas de energia potencial do doador e do receptor mostrando os parâmetros relevantes e os caminhos possíveis para uma transferência eletrônica de D para R, onde H_{AA} e H_{BB} são os hamiltonianos das curvas diabáticas utilizando o modelo do elétron localizado, E_{op} é a energia da transição vertical entre os estados A e B, E_{th} é a energia de ativação térmica da reação de transferência eletrônica, H_{AB} é a energia de estabilização decorrente da interação entre os estados A e B, E_0 é a energia-livre da reação redox e H_+ e H_- são os hamiltonianos das curvas adiabáticas resultantes da interação entre os estados A e B.

A lei de velocidade⁴¹ para a transformação de D-R em D^+-R^- é:

$$\frac{d[D^+ - R^-]}{dt} = k_{-1}'[D^+ - R^-]^* \quad (\text{eq.16})$$

Aplicando-se a aproximação do estado estacionário para $[D^+ - R^-]^*$ e $[D-R]^*$ (Apêndice A), temos que constante de velocidade da reação de transferência eletrônica é

$$k_{\text{reação}} = \frac{v_e k_n}{2 v_e + k_{-n}} \quad (\text{eq.17})$$

onde,

$$k_n = k_{-n} K_n = k_{-n} e^{-\Delta G^*/RT} \quad (\text{eq.18}); \quad K_n = \frac{k_n}{k_{-n}} \quad (\text{eq.19})$$

e

$$v_e = \frac{2 H_{AB}^2}{h} \left(\frac{\pi^3}{\lambda RT} \right)^{1/2} = 2,3 \times 10^{10} \frac{H_{AB}^2}{\lambda^{1/2}}, \quad (\text{eq.20})$$

quando as energia são expressas em cm^{-1} , à 298 K (equação de Landau-Zener)⁴². H_{AB} é a energia de estabilização decorrente da interação entre os estados A e B; e λ é o valor de E_{op} da reação de troca ($E_0=0$). Se $v_e \gg k_n$, ou seja, se a frequência de transferência de elétrons for muito maior que a velocidade de reorganização das coordenadas nucleares internas do complexo e do solvente, então,

$$k_{\text{reação}} = \frac{k_n e^{-\Delta G^*/RT}}{2} \quad (\text{eq.21})$$

e a reação é denominada adiabática.

E, se $v_e \ll k_n$, então,

$$k_{\text{reação}} = v_e e^{-\Delta G^*/RT} \quad (\text{eq.22})$$

e a reação é não-adiabática.

Obs.: Nas expressões de $k_{\text{reação}}$ dadas acima foi omitido o termo correspondente ao fator de tunelamento nuclear, Γ_n . Este deve ser considerado quando a reação for não-adiabática.

II.c.2- A Energia Reorganizacional

A energia livre reorganizacional⁴², por sua vez, pode ser subdividida de acordo com as contribuições das energias livres de reorganização de esfera interna e externa:

$$\Delta G^* = \Delta G_{in}^* + \Delta G_{ex}^* \quad (\text{eq.23})$$

A energia reorganizacional de esfera interna pode ser estimada utilizando-se as constantes de força da ligação $M^{II}\text{-L}$ e $M^{III}\text{-L}$ e a variação da distância metal-ligante, segundo a equação:

$$\Delta G_{in}^* = \frac{n f_D f_R (d_D^0 - d_R^0)^2}{2(f_D + f_R)} \quad (\text{eq.24})$$

onde, f e d^0 denotam as constantes de força e os comprimentos da ligação M-L e n o número de ligantes (no caso acima considerou-se que todos os n ligantes são iguais. A extensão para o caso de complexos que possuem mais do que um tipo de ligante é direta). A energia reorganizacional de esfera externa pode ser estimada utilizando-se a equação:

$$\Delta G_{ex}^* = \frac{(\Delta e)^2}{4} \left(\frac{1}{2a_D} + \frac{1}{2a_R} - \frac{1}{r} \right) \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_{es}} \right) \quad (\text{eq.25})$$

onde Δe é a carga deslocada, a_D e a_R são os raios dos complexos reduzido e oxidado somado à espessura da primeira esfera de solvatação, r é a distância entre o doador e o receptor eletrônico, D_{op} é a constante dielétrica óptica (é igual ao quadrado do índice de refração do solvente) e D_{es} é a constante dielétrica estática do meio. No modelo utilizado acima, o solvente foi tratado como um dielétrico contínuo⁴¹ e a polarização foi considerada como sendo constituída de duas componentes: uma componente eletrônica (rápida) e uma componente vibracional de reorientação dos dipolos. É esta última componente que deve se reajustar para a configuração de não-equilíbrio, característico do ponto de intersecção, antes da transferência do elétron.

Se $v_n = k_n$, se v_{ex} for a frequência de reorientação dos dipolos do solvente e se v_{in} for a frequência de reorganização das coordenadas internas do complexo, então, o fator nuclear que limita a velocidade de transferência de elétrons, k_n , pode ser definido pela equação

$$v_n = \left(\frac{v_{ex}^2 \Delta G_{ex}^* + v_{in}^2 \Delta G_{in}^*}{\Delta G_{ex}^* + \Delta G_{in}^*} \right)^{1/2} \quad (\text{eq.26})$$

Se a probabilidade de ocorrer a transferência de elétron no complexo ativado for definido pela equação

$$\kappa_e = \frac{2[1 - \exp(-v_e / 2 v_n)]}{2 - \exp(-v_e / 2 v_n)} \quad (\text{eq.27})$$

onde κ_e é o coeficiente de transmissão eletrônica, pode-se estabelecer dois limites: a) quando $v_e \gg 2v_n$, $\kappa_e = 1$ e a reação é adiabática e b) se $v_e \ll 2v_n$, então, $\kappa_e = v_e / v_n$ e a reação será não-adiabática.

O tratamento termodinâmico completo da energia de ativação reorganizacional da reação entre o citocromo-c e cobalto(II) sepulcrato, foi publicada por Toma e Murakami⁴⁷

II.c.3- O Fator Eletrônico

Se D e R não interagirem muito fortemente, ou seja, se puderem ser descritos por meio de funções de ondas localizadas em D e R, pode-se definir uma função de onda para o estado inicial, ψ_A , e para o estado final, ψ_B . Neste caso, a energia potencial do sistema nesses dois estados pode ser definido pelas equações

$$H_{AA} = \langle \psi_A | H | \psi_A \rangle \quad \text{e} \quad H_{BB} = \langle \psi_B | H | \psi_B \rangle \quad (\text{eq.28})$$

onde $H = H_D^A + H_R^A + H_{DR}^A$ e $H = H_{D+}^B + H_{R-}^B + H_{D+R-}^B$, respectivamente, e A e B indicam os estados inicial e final. As energias calculadas por meio destas equações definem as curvas diabáticas dos estados A e B (fig.9). Se essas curvas de energia potencial puderem ser tratadas da mesma forma que as curvas de energia potencial dos osciladores harmônicos e se ambos tiverem a mesma constante de força (Apêndice B), então, para complexos simétricos (reação de troca, $E_0=0$),

$$E_{th} = \frac{\lambda}{4} = \frac{E_{op}}{4}. \quad (\text{eq.29})$$

Se a transferência eletrônica for acompanhada por uma variação de energia-livre, ou seja, se $E_0 \neq 0$ (complexos assimétricos), temos que

$$E_{th} = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{E_0}{\lambda} \right)^2, \quad (\text{eq.30})$$

ou,

$$E_{th} = \frac{E_{op}^2}{4(E_{op} - E_0)}, \quad (\text{eq.31})$$

$$E_{op} = \lambda + E_0 \quad (\text{eq.32})$$

e

$$\frac{E_{op}}{E_{th}} = \frac{4\lambda}{\lambda + E_0} \quad (\text{eq.33})$$

Note que a equação 33 se transforma na equação 29 quando $E_0=0$, como esperado.

As curvas de energia potencial de ordem zero são derivadas a partir de funções de onda localizadas em D e R. Nesta situação inexistente o acoplamento eletrônico necessário para que o sistema caminhe do estado inicial para o estado final. O acoplamento perturba as funções de onda de ordem zero, removendo a degenerescência no ponto de intersecção e levando à formação de duas novas superfícies de energia potencial adiabáticas (fig.9). As energias dos estados adiabáticos podem ser obtidas resolvendo-se a equação secular:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{eq.34})$$

onde $H_{AB} = \langle \psi_A | H | \psi_B \rangle$ é o hamiltoniano de acoplamento eletrônico. As soluções da equação secular são:

$$E_{\pm} = \frac{(H_{AA} + H_{BB})}{2} \pm \frac{[(H_{AA} - H_{BB})^2 + 4 H_{AB}^2]^{1/2}}{2}, \quad (\text{eq.35})$$

onde E_+ e E_- são as energias da superfície inferior ("ligante") e superior ("antiligante"), respectivamente. No caso de uma molécula simétrica,

$$E_+ = H_{AA} - |H_{AB}| \quad \text{e} \quad E_- = H_{BB} + |H_{AB}|. \quad (\text{eq.36})$$

Portanto a separação entre as duas superfícies adiabáticas, no ponto de intersecção, é igual a $2H_{AB}$. As funções de onda que descrevem os dois estados adiabáticos são:

$$\psi_+ = (1 - \alpha^2)^{1/2} \psi_A + \alpha \psi_B \quad \text{e} \quad \psi_- = (1 - \alpha^2)^{1/2} \psi_B + \alpha \psi_A \quad (\text{eq.37})$$

onde

$$\alpha = \frac{|H_{AB}|}{(H_{BB} - H_{AA})} = \frac{H_{AB}}{E_{op}^A} \quad (\text{eq.38})$$

e

$$(1 - \alpha^2)^{1/2} = \frac{|H_{AB}|}{(H_{AA} - H_{BB})} = \frac{H_{AB}}{E_{op}^B}. \quad (\text{eq.39})$$

II.c.4- A Região Invertida de Marcus

Os valores de E_0 e de λ determinam a grandeza da energia térmica de reorganização, E_{th} , ou seja da energia de ativação que determina a magnitude da constante de velocidade da reação redox. Segundo a equação 30 a) se $E_0 = 0$, $E_{th} = \lambda/4$; b) se $E_0 = -\lambda$, $E_{th} = 0$ e c) se $E_0 < -\lambda$ o valor de E_{th} volta a crescer. Essas três situações⁴² podem ser facilmente visualizadas na figura 10A-C:

a) as curvas de energia potencial se cruzam do lado direito da curva do estado doador. Nesta situação, a energia de ativação térmica diminui à medida que se diminui a energia do estado receptor. Consequentemente, a velocidade de transferência eletrônica aumenta com o aumento da exergonicidade da reação;

b) é o caso particular para o qual a energia de ativação térmica é igual a zero. Portanto, esta é a situação na qual a velocidade da reação deve ser máxima, e

c) o ponto de intersecção entre as curvas de energia potencial se encontra do lado esquerdo da curva do doador. Nesta situação a diminuição da energia do estado receptor em relação ao do estado doador provoca um aumento na energia térmica de ativação. Logo, a velocidade da reação deve diminuir com o aumento do grau de exergonicidade, aparentemente contrariando a lógica.

Em geral, as reações bimoleculares em sistemas condensados levam à obtenção de um gráfico de k_e em função de E_0 que atinge uma velocidade limite de saturação. Este comportamento pode ser explicado em função da teoria anteriormente descrita, lembrando que nesse caso a formação do complexo ativado depende da velocidade de difusão dos reagentes. Logo, se a transferência eletrônica for mais rápida que a velocidade de difusão, este será o fator determinante e todas as reações terão a mesma velocidade, à partir de um certo limite. No entanto, esta limitação não existe em sistemas supramoleculares onde o

doador e o receptor estão covalentemente ligados, tornando possível a observação experimental da região invertida. A curva de $k_{\text{reação}}$ em função de ΔE_0 obtida por meio de radiólise de pulso, para a reação entre o radical difenil e vários grupos receptores⁴⁸, é mostrado na figura 10D. Os grupos doador e receptor estão separados por uma distância de 10 Å, por meio de um grupo ponte saturado rígido. A diminuição do valor de $k_{\text{reação}}$ quando o ΔG° da reação se torna muito negativo confirma a teoria de Marcus⁴³.

Fig.10: Curvas qualitativas de energia potencial harmônicas do doador e do receptor, mostrando as três situações possíveis numa reação de transferência eletrônica: A) região normal, B) condição em que a reação de transferência de elétrons possui energia de ativação nula e C) região invertida de Marcus. D) Gráfico de $k_{\text{reação}}$ em função da energia livre da reação entre o radical difenil e vários grupos receptores ligados a um grupo espaçador rígido⁴⁸.

II.c.5- Tratamento dos Sistemas Não-Adiabáticos

O grau de acoplamento eletrônico entre D e R depende da natureza da molécula ponte e pode diminuir rapidamente à medida que aumenta a distância entre os mesmos. Há muitas situações, principalmente em sistemas supramoleculares, em que H_{AB} pode tender a zero. A transferência de elétrons não pode mais ser explicada por modelos clássicos simples, visto que inexiste um caminho "livre" para a reação ocorrer. Nestes casos, k_e pode ser obtido utilizando-se o modelo quântico⁴¹⁻⁴², no qual a probabilidade de transição passa a ser regida pelo fator de Franck-Condon:

$$W_A = \frac{4\pi^2 H_{AB}^2}{h} \sum_v \sum_w \frac{\exp(-\epsilon_{Av} / RT) \langle \chi_{Av} | \chi_{Bw} \rangle^2 \delta(\epsilon_{Av} - \epsilon_{Bw})}{\sum_v \exp(-\epsilon_{Av} / RT)} \quad (\text{eq.40})$$

onde W_A é a probabilidade de transição; $\langle \chi_{Av} | \chi_{Bw} \rangle$ é a integral de recobrimento entre as funções de onda vibracionais v e w, dos estados A e B, respectivamente; δ é uma função que garante a conservação de energia e ϵ_{Av} e ϵ_{Bw} são as energias dos níveis vibrônicos não perturbados, corrigidos utilizando-se a distribuição de Boltzman. A grande diferença entre o modelo clássico e o quântico é que o último considera o efeito túnel. Contudo, a determinação de k_e utilizando este modelo não é muito simples. Marcus^{24,43} demonstrou que a expressão,

$$k_{\text{reação}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{H_{AB}^2}{(4\pi\lambda RT)^{1/2}} \exp \left[\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda RT} \right] \quad (\text{eq.41})$$

pode ser utilizado, quando a energia térmica do sistema for suficientemente elevada. Geralmente, essa condição é satisfeita em temperaturas iguais ou superiores à 25 °C.

O cálculo teórico de H_{AB} é uma tarefa muito difícil. Um dos modelos utilizados para tratar sistemas doador-receptor covalentemente ligados por meio de uma molécula ponte é o modelo da "supertroca"^{18,49} ("superexchange"). Este modelo é aplicável a sistemas não-adiabáticos onde, geralmente, a ponte contém grupos saturados. Nesse caso, a transferência de elétrons através das ligações do grupo ponte, ao invés da transferência eletrônica através do espaço, parece ser o mecanismo preponderante. Considerando-se uma molécula do tipo D-L-R, a interação de D e R com orbitais de alta energia de L, possibilita o acoplamento eletrônico entre D e R. Desta forma pode-se gerar estados de transferência de elétrons, $D^+-L^{\cdot-}-R$, ou transferência de vacância, $D-L^+-R^{\cdot-}$. E, quando se dispõe de uma série de complexos do tipo $D-L_n-R$, a sensibilidade de H_{AB} , κ_e e $k_{\text{reação}}$ com relação à distância podem ser avaliados utilizando-se as equações^{41,46,50}:

$$H_{AB} = H_{AB}^0 \cdot \exp[-\beta(r - r_0)/2], \quad (\text{eq.42})$$

$$\kappa_e = \kappa_e^0 \cdot \exp[-\beta(r - r_0)] \quad (\text{eq.43})$$

e a equação empírica para a constante de velocidade da reação,

$$k_{\text{reação}} = k_0 \cdot \exp[-\beta(r - r_0)], \quad (\text{eq.44})$$

onde H_{AB}^0 é o valor de H_{AB} quando $r = r_0$, a soma dos raios dos reagentes e k_0 é o valor de $k_{\text{reação}}$ quando $r = r_0$. Os fatores β e r , podem ser relacionados com $(2/d)\ln(\Delta E/H)$ e nd , respectivamente, onde n e d são o número e o comprimento das subunidades que compõem o grupo ponte. $\Delta E/H$ é a razão entre a energia necessária para se oxidar e reduzir as subunidades da molécula ponte e o grau de interação médio entre as mesmas e os grupos doador e receptor. Este tipo de tratamento tem sido largamente utilizado para se estudar modelos do sistema fotossintético baseados em porfirinas e quinonas, com diversos ligantes ponte²³⁻²⁴.

II.c.6- Complexos de Valência Mista

Complexos de valência-mista⁹ são compostos de coordenação contendo dois ou mais íons em dois ou mais estados de oxidação em sua estrutura. Tais complexos apresentam algumas propriedades peculiares dependendo do grau de acoplamento eletrônico entre os componentes. Como visto anteriormente, o grau de interação entre os sítios eletroquimicamente ativos é medido pelo valor de H_{AB} , o hamiltoniano que indica o grau de mistura entre as funções de onda dos estados inicial e final.

Considerando-se complexos binucleares simétricos do tipo $M^{II}-L-M^{III}$, estes podem ser classificados em três grupos, segundo Robin e Day⁵¹, de acordo com o grau de acoplamento eletrônico entre os íons metálicos:

- Classe I: é formado por complexos nos quais $2H_{AB} \ll \lambda$, ou seja, a interação é muito fraca e as curvas de energia potencial de ordem zero descrevem satisfatoriamente o sistema. Nesse caso a reação de transferência de elétrons é não-adiabática e o efeito túnel torna-se importante. Podemos citar como exemplo o bis-(4-piridil)etano[bis-pentaamin(rutênio)]⁹ mostrado na figura 11A.
- Classe II: os complexos desse grupo, como o 4,4'-bipiridina[bis-pentaamin(rutênio)]⁹ (fig.11B), apresentam um grau de acoplamento significativo, $2H_{AB} < \lambda$, mas ainda podem ser descritos por funções de ondas localizadas. A degenerescência no ponto de intersecção é quebrada e duas novas superfícies de energia potencial ficam definidas. A superfície inferior contém dois mínimos correspondentes aos mínimos dos estados A e B. Nesta classe de compostos é observada a transição de intervalência. A transferência de elétrons envolvendo os dois sítios é adiabática.

Fig.11: Fórmula estrutural dos complexos A) $\mu\{\text{bis}(4\text{-piridil})\text{etano}\}\text{bis}\{\text{pentaamin}(\text{rutênio})\}$, B) $\mu\{4,4'\text{-bipiridina}\}\text{bis}\{\text{pentaamin}(\text{rutênio})\}$ e C) $\mu\{\text{pirazina}\}\text{bis}\{\text{pentaamin}(\text{rutênio})\}$ ou complexo de Creutz-Taube, onde "A" representa a molécula de NH_3

Fig.12: Curvas de energia potencial para complexos de valência mista com acoplamento eletrônico a) desprezível, b) fraco e c) forte.

- Classe III: o acoplamento eletrônico entre os sítios eletroquimicamente ativos nos complexos pertencentes a esta classe é muito forte, ou seja $2H_{AB} \geq \lambda$. A superfície de energia potencial adiabática apresenta apenas um único mínimo. As propriedades da supermolécula são totalmente diferentes daquelas dos seus componentes e o elétron encontra-se deslocalizado na molécula. Portanto, as transições eletrônicas são melhor descritas como sendo transições internas do complexo ao invés de transições de transferência de carga. O exemplo clássico é o complexo de Creutz-Taube⁸⁻⁹ (fig.11C). As três situações são esquematizadas na figura 12, utilizando-se curvas qualitativas de energia potencial em função das coordenadas nucleares.

Pode-se notar pelo exposto acima que o aparecimento de uma banda de intervalência, geralmente na região do infravermelho-próximo, é uma característica peculiar dos compostos de valência mista da classe II. A energia e a força do oscilador desta banda estão relacionados com o grau de acoplamento eletrônico, H_{AB} , e a distância, r , entre os dois sítios redox.

A força do oscilador³⁸, f , de uma banda de absorção é definido como

$$f = 0,102 \left(\frac{mc^2}{N\pi e^2} \right) \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon \cdot d\nu \cong 4,6 \times 10^{-9} \epsilon_{\text{máx}} \cdot \Delta \bar{\nu}_{1/2} \quad (\text{eq.45})$$

onde m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz, N é o número de Avogadro, " e " é a carga do elétron, ϵ é a absorptividade molar da banda de absorção em função do comprimento de onda ν e $\Delta \bar{\nu}_{1/2}$ é a largura da banda quando $\epsilon/\epsilon_{\text{máx}} = 1/2$.

A força do oscilador está relacionada com o momento de transição de dipolo elétrico, M , por meio da equação

$$f = 1,085 \times 10^{-5} \bar{\nu}_{\text{máx}} \cdot \frac{|M|^2}{e^2} \quad (\text{eq.46})$$

onde $\bar{\nu}_{\text{máx}} = E_{\text{op}}$, ou seja, o número de onda do máximo da banda de intervalência. Definindo-se

$$|M| = \alpha \cdot e \cdot r \quad (\text{eq.47})$$

e substituindo-se as equações 38 e 47 na equação 46 e comparando com a equação 45,

$$f = 1,085 \times 10^{-5} \frac{H_{AB}^2 r^2}{\bar{\nu}_{\text{máx}}} = 4,6 \times 10^{-9} \epsilon_{\text{máx}} \cdot \Delta \bar{\nu}_{1/2} \quad (\text{eq.48})$$

Logo,

$$H_{AB} = 2,06 \times 10^{-2} \left(\frac{\epsilon_{\text{máx}} \cdot \Delta \bar{\nu}_{1/2}}{\bar{\nu}_{\text{máx}}} \right)^{1/2} \frac{\bar{\nu}_{\text{máx}}}{r}, \quad (\text{eq. 49})$$

onde H_{AB} , $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ e $\bar{\nu}_{1/2}$ devem ser expressos em cm^{-1} , $\epsilon_{\text{máx}}$ em $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e r em $\text{\AA}$. Sabendo-se o valor de H_{AB} é possível estimar o valor de v_e , por meio da equação de Landau-Zener, e de α , o coeficiente de mistura das funções de onda dos estados A e B. Conhecendo-se a energia da transição de intervalência, também, é possível estimar o valor de ΔG^* utilizando-se a equação 31, no caso de complexos pertencentes a classe II de Robin e Day⁵¹.

II.c.7- A Constante de Comproporcionamento

O acoplamento eletrônico entre D e R influencia o potencial redox dos mesmos. Considerado-se um complexo binuclear simétrico, a princípio poderia se supor que os potenciais dos dois sítios redox fossem iguais. Esta asserção é verdadeira quando o grau de interação é muito pequeno (classe I). Nesse caso, o potencial redox do primeiro e do segundo sítio eletroquimicamente ativos⁵²⁻⁵³ é definido exclusivamente pelo equação de Nernst. Logo, a corrente observada numa medida voltamétrica será proporcional ao número de sítios redox. No entanto, à medida que a interação eletrônica cresce os dois sítios tornam-se cada vez mais sensíveis aos eventos que ocorrem com um deles. Então, pode-se observar uma diferença entre os potenciais redox de cada sítio⁹, que aumenta com o aumento de H_{AB} .

Se num recipiente for misturado uma solução contendo $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}$ e outra contendo $\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}$ em quantidades equimolares, ocorreriam reações de transferência de elétrons até se alcançar o estado de equilíbrio. Considerando-se a reação

a constante de comproporcionamento pode ser definida como

$$K_c = \frac{[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}]^2}{[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}][\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}]}. \quad (\text{eq. 51})$$

O valor estimado de K_c , supondo-se que a distribuição das espécies $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}$, $\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}$ e $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$ ocorra estatisticamente, é igual a 4. Contudo, os estudos realizados com vários complexos binucleares de valência mista, indicaram que as constantes de comproporcionamento podem ser bem maiores. Estes podem ser estimados à partir de dados espectroscópicos, aplicando-se a lei de Beer-Lambert e equações de conservação de matéria. Richardson e Taube⁵⁴, contudo, desenvolveram uma equação geral que relaciona ΔE° com a constante de comproporcionamento, K_c .

$$K_c = \exp \left[\frac{n_1 n_2 F (E_1^\circ - E_2^\circ)}{RT} \right] \quad (\text{eq.52})$$

e

$$K_c = \exp \left(\frac{\Delta E^\circ}{25,69} \right) \quad (\text{eq.53})$$

quando $T = 298 \text{ K}$, $n_1=n_2=1$ e ΔE° for expresso em mV. Logo, se ΔE° for igual a 200 mV, K_c será igual à 2400. Sutton e Taube⁵⁵ constataram que dentre os vários fatores analisados (entrópico, eletrostático, sinérgico e de estabilização devido à deslocalização eletrônica) o fator sinérgico é o preponderante, no caso dos complexos binucleares derivados do pentaamin(rutênio). A estabilização é resultante do aumento da interação de retrodoação no Ru^{II} , visto que a coordenação do íon Ru^{III} ao ligante ponte aumenta o caráter receptor π do mesmo. Concomitantemente, a retrodoação aumenta a densidade eletrônica no ligante ponte aumentando o caráter σ doador do mesmo, tornando a ligação $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-L}$ mais forte.

II.d- Processos de Transferência de Energia

Os processos de transferência de energia⁵⁶ são processos não radiativos nos quais a energia eletrônica de uma espécie no estado excitado é transferida para um receptor, no estado fundamental. Assim como no caso das transições eletrônicas, a transferência de energia deve obedecer à regra da conservação de spin. Os momentos angulares de spin das moléculas no estado fundamental e no estado excitado devem ser iguais, para que o processo seja permitido.

II.d.1- Transferência de Energia por Ressonância ou Interação Dipolo-Dipolo

Representando-se os estados inicial e final do sistema por

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{D^*}^1 \psi_R^2 - \psi_{D^*}^2 \psi_R^1) \quad (\text{eq.54})$$

$$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_D^1 \psi_{R^*}^2 - \psi_D^2 \psi_{R^*}^1) \quad (\text{eq.55})$$

onde 1 e 2 são os números que identificam os elétrons, o elemento da matriz que indica o grau de interação entre os estados A e B, β , será:

$$\beta = \int \psi_A |H'| \psi_B d\tau = \frac{1}{2} \int \psi_{D^*}^1 \psi_R^2 |H'| \psi_D^1 \psi_R^2 d\tau - \frac{1}{2} \int \psi_{D^*}^1 \psi_R^2 |H'| \psi_D^2 \psi_R^1 d\tau \quad (\text{eq.56})$$

O primeiro termo é a integral coulômbica e o segundo a integral de troca⁵⁷. O primeiro termo da expansão em série da integral coulômbica representa a interação dipolo-dipolo, dado por

$$\beta_{d-d} \cong \frac{\vec{M}_D \cdot \vec{M}_R}{r^3} \quad (\text{eq.57})$$

onde, M_D e M_R são os momentos dipolares de transição, respectivamente, das transições $D^* \rightarrow D$ e $R \rightarrow R^*$ e r é a distância entre D e R. A constante de velocidade de transferência de energia pelo mecanismo d-d, $k_{D^* \rightarrow R}$, pode ser calculado pela equação de Förster⁵⁸,

$$k_{D^* \rightarrow R} = \frac{2,8 \times 10^{-25} \kappa^2 \phi_D}{n^4 \tau_D r_{DR}^6} \int_0^\infty \frac{f_D(\nu) \epsilon_R(\nu)}{\nu^4} d\nu, \quad (\text{eq.58})$$

onde, κ^2 é um fator orientacional para os dipolos de D e R ($\kappa^2=2/3$ para uma distribuição aleatória), τ_D é o tempo de vida médio do estado D^* , ϕ_D é o rendimento quântico de fluorescência de D^* , n é o índice de refração do solvente, r_{DR} é a distância entre o doador e o receptor, $f_D(\nu)$ é a fluorescência normalizada (em quantas) do doador em função do número de ondas (eq.59) e $\epsilon_R(\nu)$ é a absorptividade molar do receptor em função do número de ondas.

$$\int_0^\infty f_D(\nu) d\nu = 1 \quad (\text{eq.59})$$

O mecanismo de Förster é ativo até uma distância de cerca de 50 a 100 Å⁵⁶. A probabilidade de transição depende da intensidade das transições consideradas e do grau de recobrimento entre as bandas de emissão do doador e da banda de absorção do receptor. Pressupõe-se, também, que o doador esteja num estado excitado termicamente equilibrado e que a transferência ocorra antes do decaimento radiativo do mesmo. Portanto, é diferente do processo de reabsorção o qual deve ter alcance "ilimitado". Nesse caso D^* deve emitir para que ocorra a transferência de energia³⁵.

II.d.2- Transferência de Energia pelo Mecanismo de Troca

Se for tomado como modelo um complexo no qual a interação entre o doador e o receptor seja pequena o suficiente para que a reação de transferência de elétrons seja não-adiabática, o processo de transferência de energia pode ser tratado utilizando-se o mecanismo de Dexter⁵⁸ ou de troca. O mecanismo de troca provém de um efeito mecânico

quântico, que depende da simetria das funções de onda com relação à troca dos momentos de spin e de coordenadas espaciais de dois elétrons⁴⁰, separados por uma distância r . O processo de transferência de energia envolve a troca simultânea de dois elétrons ao invés de um, como mostrado na figura 13. O elétron que foi promovido para o LUMO deve ser transferido para o LUMO vazio do receptor. Concomitantemente, um elétron, com momento de spin adequado, deve ser transferido do HOMO do receptor para o HOMO semipreenchido do doador. Considerando-se o modelo descrito acima, o elemento da matriz de acoplamento eletrônico, H_{AB}^{ex} , deve ser proporcional ao produto dos H_{AB} 's dos dois processos de transferência de elétrons descritos acima⁵⁹. Visto que ambos os processos apresentam uma dependência exponencial em relação à distância, o processo de transferência de energia também deverá ter o mesmo tipo de comportamento, mas com uma sensibilidade maior à magnitude da interação eletrônica.

Fig.13: Diagrama de orbitais moleculares de fronteira qualitativo representando os processos de transferência de elétron, de transferência de vacância e de transferência de energia pelo mecanismo de troca.

A função radial dos elementos da matriz de interação^{57,59} é:

$$\beta_{ex} = \int \phi_D^1 \phi_R^2 |e^2 / r| \phi_D^2 \phi_R^1 d\tau \quad (\text{eq.60})$$

E a velocidade de transferência de energia pode ser expressa pela equação.

$$k_{D^* \rightarrow R}^{ex} = \frac{2\pi}{\hbar} \beta^2 \rho = \frac{2}{\hbar} K \cdot J \cdot \exp\left(\frac{2r}{L}\right) \quad (\text{eq.61})$$

onde, $\hbar = h/2\pi$ e ρ é a densidade de estados resultante do acoplamento vibrônico entre os estados inicial e final, K é uma constante, L é o raio médio dos orbitais ψ_A e ψ_B e

$$J = \int_0^\infty f_D(\nu) \bar{e}_R(\nu) d\nu. \quad (\text{eq.62})$$

onde, $\bar{\epsilon}_R(\nu)$ é a absorptividade molar normalizada de R. A equação 61 é análoga àquela utilizada para tratar as reações de transferência de elétrons (eq.44). Conseqüentemente, as constantes de velocidade de transferência de energia devem ser susceptíveis aos mesmos fatores que influenciam k_{et} . Contudo, no processo de transferência de energia não há separação de cargas e o fator de Franck-Condon é pouco sensível ao tipo de solvente. Ao contrário, nos processos de transferência de elétrons a energia reorganizacional do solvente é significativa e varia com a distância entre os grupos doador e receptor;

Closs e colaboradores⁵⁹⁻⁶⁰ sintetizaram uma série de moléculas contendo um grupo doador e um receptor e fizeram um estudo sistemático da velocidade de transferência de energia. A velocidade de decaimento da banda de absorção da espécie no estado tripleto da benzofenona em função do tempo, diminui com o aumento do número de ligações C-C separando D e R. Tais dados foram tratados utilizando-se a equação 44, facilitando a comparação entre os processos de transferência de elétrons e de energia. Os valores de β obtidos foram cerca de duas vezes maiores ($2,6 \text{ \AA}^{-1}$) que os valores encontrados no caso das reações de transferência de elétrons ($\sim 1,2 \text{ \AA}^{-1}$), como esperado para um processo mais sensível às variações da distância doador-receptor.

II.e- Porfirinas Supramoleculares

O desenvolvimento da civilização humana sempre esteve calcado na descoberta e uso de novas fontes de energia. O primeiro passo foi o domínio do fogo, que permitiu ao homem afugentar a escuridão, o frio e seus inimigos naturais. Mais do que isso, o domínio do fogo permitiu o desenvolvimento da metalurgia, das máquinas a vapor e dos motores a explosão. Atualmente, a energia elétrica se tornou essencial para a manutenção do padrão de vida das pessoas. Boa parte dessa energia é gerada ineficientemente utilizando-se o calor proveniente da queima de combustíveis fósseis. Porém, o agravamento dos problemas ambientais (efeito estufa), a possibilidade de esgotamento dos poços de petróleo e o alto custo e riscos inerentes ao uso da energia nuclear, motivou o estudo e o desenvolvimento de processos capazes de converter de forma mais eficiente a energia química em energia elétrica. As células de combustível, no entanto, ainda apresentam inconvenientes. Há perdas de energia e um desgaste rápido dos equipamentos, em função das altas temperaturas requeridas durante a operação. Assim, o desenvolvimento de catalisadores que diminuam o sobrepotencial das reações de oxidação de hidrocarbonetos e de redução de oxigênio, em temperaturas próximas à temperatura ambiente, tornou-se imprescindível.

O oxigênio molecular⁶¹ é um oxidante relativamente forte, mas a cinética de sua redução é lenta. Além disso, é possível a formação dos íons superóxido e peróxido como intermediários, que diminuiriam drasticamente a eficiência das células de combustível. Os estudos no sentido de se encontrar um catalisador que promova a redução tetraeletrônica de O_2 à H_2O , indicaram que as ferro⁶²⁻⁶³ e cobalto⁶⁴ porfirinas e ftalocianinas⁶⁵⁻⁶⁶, eram promissoras. Mas, a redução ocorria em duas etapas, com a formação de peróxido de hidrogênio, ou levava quase que exclusivamente à formação deste intermediário, no caso dos complexos de cobalto.

Collman, Anson e colaboradores²⁰, em 1980, sintetizaram uma série de cobalto porfirinas cofaciais com diferentes distâncias interplanares e estudaram o mecanismo⁶⁷ da redução eletrocatalítica do O_2 . Quando estes complexos, adsorvidos sobre eletrodos de carbono pirolítico, foram utilizados como catalisadores para redução de O_2 , constataram que somente o complexo denominado CoFTF4 (fig.14A) era capaz de promover a redução tetraeletrônica. Além disso, a redução ocorre em potenciais muito próximos ao potencial redox dos íons cobalto, indicando que deve ocorrer uma interação específica entre o íon metálico e a molécula de oxigênio. E, à partir da dependência da atividade catalítica em função da distância interplanar, inferiu-se que os dois átomos do O_2 deveriam interagir simultaneamente com os dois íons cobalto para que a redução tetraeletrônica fosse eficiente. Este tipo de interação é análoga ao que ocorre no sítio ativo do citocromo-c oxidase^{1,25}, no qual a molécula de oxigênio interage com um íon Fe^{2+} de um grupo heme e um íon Cu^+ , antes de ser reduzido à água.

Toma e Araki⁶⁸⁻⁶⁹ utilizaram uma estratégia diferente, para aumentar a eficiência das metaloporfirinas como catalisadores redox. A atividade das ferro e cobalto porfirinas poderia estar sendo limitada pela velocidade com que os elétrons são transferidos para o sítio ativo. Assim, foram coordenados aos átomos de nitrogênio das quatro piridinas periféricas da meso-tetra(piridil)porfirina, grupos $Ru(edta)$ (fig.14B) capazes de transferir rapidamente, até quatro elétrons para o sítio ativo. A atividade catalítica do derivado de ferro⁶⁸ (1990) foi intensificada, levando à redução de O_2 à água. A modificação

introduzida não tornou o derivado de cobalto⁶⁹ (1991) ativo com relação à redução tetraeletrônica, mas houve um aumento na eficiência da reação de redução do O_2 à H_2O_2 .

Recentemente (1993), Anson e colaboradores⁷⁰⁻⁷¹ prepararam uma série de cobalto porfirinas polinucleares coordenando grupos $Ru(NH_3)_5^{2+}$ no CoTPyP (fig.14C) e seus derivados. O catalisador foi preparado "in situ", sobre eletrodos recobertos com Nafion. Inicialmente a porfirina protonada foi introduzida no filme de Nafion pelo mecanismo de troca iônica. Em seguida, o mesmo procedimento foi repetido com o complexo $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$, que reage prontamente com os grupos piridina periféricos. A atividade catalítica destas cobalto porfirinas polinucleares depende do número de grupos $Ru(NH_3)_5^{2+}$ coordenados ao anel. Quando o número é inferior a três, o comportamento observado é semelhante ao das cobalto porfirinas convencionais, levando à formação de peróxido de hidrogênio ao invés de água. Porém, adquire a atividade do CoFTF4²⁰ quando o número de complexos de rutênio periféricos é igual a três ou quatro.

Fig.14: A) Cobalto bis-porfirina cofacial, M-FTF4; de Collman e colaboradores²⁰ (1980); B) μ {meso-tetra(piridil)porfirina}tetrakis{etilenodiamina(tetraacetato)rutenato} (1990); C) μ {meso-tetra(piridil)porfirina}tetrakis{(pentaamin)rutênio} (1991); e D) rutênio bis-porfirina cofacial rígida, de Collman e colaboradores⁷⁴ (1991).

Além da redução do oxigênio, a redução do nitrogênio molecular, abundante na nossa atmosfera, é de grande importância econômica. Devido à sua grande estabilidade, sua fixação exige a utilização de catalisadores à altas temperaturas e pressões. A baixa reatividade do nitrogênio era tão consagrada que, até cerca de duas décadas atrás, nenhum complexo de nitrogênio havia sido isolado. Este quadro começou a se modificar com o estudo de H. Taube e colaboradores⁷²⁻⁷³ com as pentaaminas de rutênio. E, em 1991, Collman e colaboradores⁷⁴ constataram a formação de um complexo muito estável no qual o N_2 se encontra coordenado aos dois íons rutênio(II) de uma porfírina cofacial (fig.14D). Surpreendentemente, a interação entre o dinitrogênio e os íons rutênio é suficientemente forte para ativá-lo, possibilitando sua redução à NH_3 , à temperatura ambiente. Este é o primeiro modelo eficiente de nitrogenase sintetizado até o momento.

Outro aspecto que tem sido intensamente investigado são as propriedades fotoquímicas e fotofísicas das porfirinas e metaloporfirinas. O sistema fotossintético⁷⁵ é o sistema de fotoconversão de energia mais elaborado que se conhece, capaz de armazenar energia luminosa na forma de carboidratos e outros produtos de alto conteúdo energético. Os sistemas elaborados pelo homem podem ser muito mais simples e podem ser projetados de modo a produzirem os mais diversos produtos. Os processos de interesse⁷⁶ incluem a conversão de energia luminosa em energia elétrica, a fotólise da água, a fotoredução de nitrogênio e de dióxido de carbono, etc. Apesar da complexidade do sistema fotossintético natural, seu estudo pode revelar quais são os principais requisitos que devem ser incorporados pelos sistemas artificiais.

A estrutura do centro ativo da bactéria fotossintética *Rhodospirillum viridis* foi determinada por difração de raios-X, em 1984, por Deisenhofer e colaboradores⁷⁷. O centro ativo^{24,75} é formado pela associação das subunidades L e M, que apresentam estruturas e grupos prostéticos em número e disposições muito semelhantes. A estrutura simplificada é mostrada na figura 15. Pode-se notar que os grupos prostéticos se dispõem de modo quase simétrico (simetria C_2) na estrutura. As moléculas de bacterioclorofilas (BChl's) se encontram à cerca de 11 Å do "par especial" (duas moléculas de BChl quase paralelas e fortemente associadas, com uma distância Mg-Mg de cerca de 7 Å) e formam um ângulo interplanar de cerca de 70°. As bacteriofeofitinas (BPh's) encontram-se aproximadamente à mesma distância e ângulo com relação aos BChl's. A excitação de qualquer um dos cromóforos macrocíclicos existente no centro ativo, leva à excitação do par especial, pois a transferência de energia para o dímero ocorre em menos que 150 fs. Em 2,8 ps, ocorre a transferência de um elétron para a BPh da subunidade L, deixando o par especial na forma oxidada. Após 200 ps, o elétron chega na menaquinona e finalmente na ubiquinona. Antes desta última etapa, dentro de cerca de 100 μ s, um citocromo-c transfere um elétron e regenera o par especial, tornando-o apto a recomençar o ciclo. Subsequentemente, os elétrons são transferidos para outras quinonas, para citocromos-b e armazenados em proteínas ferro-enzofre, que estão acoplados à bomba de prótons. O complexo de Fe(II), que se encontra entre a menaquinona e a ubiquinona, atua como um mediador no processo de transferência de elétrons entre essas duas moléculas. As transferências eletrônicas ocorrem com eficiência próxima a 100 % e sempre para estados de energia menores, de forma a tornar o processo unidirecional. O papel das duas BChl's ainda não foi esclarecido, mas supõe-se que atuem como mediadores no processo de transferência eletrônica do par especial para a BPh. Esse parece ter energia de ativação igual a zero, visto que k_a aumenta com a diminuição da temperatura. Além disso, se a ubiquinona estiver ausente ou na forma reduzida, a reação de recombinação ocorre após

cerca de 100 ms. Portanto, em apenas dois ou três processos de transferência eletrônica, o centro ativo é capaz de separar as cargas a uma distância de cerca de 35 Å e gerar um intermediário de tempo de vida longo. Em plantas superiores, a fotossíntese ocorre por meio de um mecanismo mais complicado, conhecido como esquema Z⁷⁵.

Fig.15: Esquema do centro reativo da bactéria fotossintética *Rhodospirillum viridis*, baseada nos dados obtidos por Deisenhofer e colaboradores.

Um sistema simples que mimetiza o esquema Z foi proposto por Shulmann e colaboradores⁷⁸, valendo-se das propriedades fotofísicas de duas metaloporfirinas. Dois eletrodos inertes foram recobertos utilizando-se, respectivamente, zinco tritolil(piridil)porfirina (ZnTTPyP) e ZnTPyP, e conectados de acordo com o esquema da figura 16A. O primeiro se comporta como um semiconductor do tipo n e se encontra na presença de edta (reagente de sacrifício). O segundo se comporta como um semiconductor do tipo p e se encontra na presença do cátion N,N'-dimetil-4,4-bipiridínio (MV²⁺) e partículas de TiO₂ platinizadas (catalisador para formação de H₂). Quando os dois

eletrodos foram iluminados observou-se a passagem de uma corrente fotoinduzida pelo circuito externo, concomitantemente com a produção de CO_2 e H_2 . Este fenômeno foi explicado utilizando-se o mecanismo descrito no esquema da figura 16B.

Fig.16: A) Sistema fotoeletroquímico proposto por Schulmann e colaboradores⁷⁸, mimetizando o sistema fotossintético de plantas superiores. e B) figura mostrando o esquema Z proposto.

Muitas supermoléculas tem sido sintetizadas, com o intuito de se mimetizar o processo de separação de carga observado no sistema fotossintético natural. Bocarsly e colaboradores⁷⁹ prepararam a zinco porfirina binuclear mostrada na figura 17A. O complexo de rutênio encontra-se à cerca de 4 Å do plano do anel porfirínico. Os estudos eletroquímicos e por espectroscopia eletrônica indicaram que os dois componentes interagem fracamente. Os espectros de luminescência da porfirina base-livre na presença e na ausência do complexo de rutênio (CHCl_3 , temperatura ambiente) são idênticos, apresentando bandas em 622 e 688 nm. No complexo binuclear as bandas de emissão se deslocam para 578 e 626 nm, como esperado. Todavia, não foi observado a banda de emissão do complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e nem se observou a ocorrência do mecanismo de transferência de energia para a porfirina. Assim, os autores concluíram que, apesar da transferência de energia do complexo de rutênio para a porfirina ser muito eficiente, esta leva à formação de uma espécie não luminescente.

Recentemente, Sessler e colaboradores⁸⁰ prepararam porfirinas nas quais um ou dois complexos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]^{2+}$ estão ligados diretamente nas posições 5 ou 5,15 do anel (fig. 17B). Devido à existência de um forte impedimento estérico, a rotação dos complexos

periféricos é impedida. Assim, estes se encontram na forma de uma mistura de quatro diastereoisômeros. Os espectros eletrônicos se assemelham à soma dos espectros da porfirina e dos complexos de rutênio. O espectro de emissão, obtido excitando-se na região da banda MLCT (450-470), apresenta apenas as bandas de fluorescência da porfirina. Contudo, o espectro de excitação reproduziu apenas o espectro da porfirina, indicando que não ocorre transferência de energia a partir do estado MLCT³⁹ dos $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, analogamente ao caso anterior. Assim, a emissão observada, excitando-se na região de 450 a 470 nm, foi atribuída à excitação direta da porfirina na região de baixa absorptividade molar da banda Soret. Apesar da pequena distância que os separa (uma ligação C-C), aparentemente, a interação eletrônica entre os dois grupos é muito pequena. A ortogonalidade entre os orbitais π do anel da porfirina e da bipyridina deve ser o responsável por este comportamento.

A meso-tetra(piridil)porfirina ligada covalentemente a quatro grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ pelos átomos de nitrogênio dos resíduos de piridina (Araki e Toma, 1993)⁸¹, apresenta um comportamento distinto (fig.17C). Esse complexo fluoresce (655 e 700 nm), à temperatura ambiente, quando excitado em quaisquer de suas bandas de absorção, inclusive a banda MLCT dos complexos de rutênio periféricos, indicando a existência de um mecanismo de transferência de energia. O espectro de excitação confirmou essa hipótese. Além disso, foi observado uma banda de transferência de carga intensa envolvendo o íon Ru^{2+} e o anel porfirínico na forma biprotonada, que confirmou a existência de um acoplamento significativo entre os dois grupos.

Bruice e colaboradores⁸² ligaram covalentemente moléculas de ferroceno aos quatro grupos fenil da H_2TPP ou ZnTPP (fig.17D). A distância entre o centro do anel porfirínico até o centro dos ferrocenos foi estimado em 10,4 Å. Nestes complexos o grupo fenil atua como uma ponte rígida, que restringe o acoplamento eletrônico dos dois componentes, em virtude da ortogonalidade entre os anéis da porfirina e da molécula ponte. Os complexos periféricos são eletroquimicamente ativos e podem ser oxidados, gerando grupos receptores de elétrons. Considerando-se a energia do estado singlete da porfirina base-livre e do íon $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, estimou-se um ΔG° de cerca de -1,4 eV. Contudo, a eficiência de supressão do estado singlete, medido pela intensidade da banda de fluorescência foi baixa. O mesmo ocorreu no caso da transferência de elétrons a partir do estado triplete, que possui cerca de 0,5 eV menos energia do que o estado singlete. A baixa eficiência dos processos de transferência de elétrons foi atribuída ao fato dessas reações serem muito favorecidas termodinamicamente, encontrando-se na região invertida de Marcus.

Uma supermolécula análoga já havia sido sintetizada, em 1977, por Wollman e Hendrickson⁸³ (fig.17E). A coordenação de moléculas de ferroceno diretamente às quatro posições meso do anel porfirínico, levou à formação de um complexo peculiar. Devido à grande proximidade e a geometria dos grupos ferrocenil ligados ao anel, há um impedimento estérico pronunciado, que faz com que a porfirina e o anel ciclopentadienil sejam praticamente coplanares. Esta geometria permite o recobrimento eficiente entre os orbitais π e um alto grau de acoplamento eletrônico entre os componentes. Isto pode ser constatado pela grande mudança no perfil do espectro eletrônico e nas energias das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dessa porfirina.

Fig.17: A) Supermolécula contendo uma porfirina e um complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ estudada por Bocarsly e colaboradores⁷⁹; B) tijolo molecular linear, contendo porfirina e 2,2':6',2'-terpiridina, obtido por Sessler e colaboradores⁸⁰; C) μ -{5,10,15,20-tetra(piridil porfirina)} tetrakis-{bis(bipiridina)(cloro) rutênio(II)}; D) 5,10,15,20-tetra{ferrocenil(4-fenil)} porfirina e E) 5,10,15,20-tetra(ferrocenil)porfirina

As propriedades da porfirina polinuclear mostrada na figura 5B merecem ser apresentadas com mais pormenores. O estudo do comportamento fotoquímico, utilizando H_2OEP e ZnOEP como padrões de comparação, foram realizados por Lehn e colaboradores⁸⁴. O íon Ag^+ , em concentrações relativamente elevadas, desativa os estados excitados singlete e triplete de ambos os padrões, e o gráfico de Stern-Volmer são lineares, indicando que o processo é bimolecular. Foi verificado, por "flash-fotólise", que os estados singlete e triplete do H_2OEP e o estado triplete do ZnOEP sofrem desativação

térmica devido ao efeito do átomo pesado. Por outro lado, o estado singlete do ZnOEP transfere eficientemente um elétron para um íon Ag^+ , reduzindo-o a Ag^0 . O comportamento da supermolécula é bem diferente. Mesmo adicionando-se pequeníssimas quantidades de íons Ag^+ , insuficientes para suprimir bimolecularmente a emissão do ZnOEP, foi observado uma diminuição rápida do rendimento quântico de fluorescência até alcançar um valor mínimo de saturação. Isso ocorre quando a proporção de íons Ag^+ em relação à supermolécula torna-se igual ou superior a 5:1 (fig.18). A forma sigmoidal da curva de titulação foi interpretada como sendo indicativa da presença de um fenômeno cooperativo, no que concerne à coordenação de íons Ag^+ aos dois anéis oxaazamacrocíclicos. Ou seja, a coordenação de um íon Ag^+ a um dos anéis facilita a coordenação do segundo íon.

Vários compostos tem sido sintetizados com o intuito de se estudar a influência da disposição dos dois anéis porfirínicos nas propriedades do par especial. A primeira porfirina que associa dois anéis porfirínicos de forma semelhante àquela encontrada no par especial foi sintetizada por Tabushi e colaboradores⁸⁵. Uma diporfirina angular semelhante àquelas mostradas na figura 19 (estruturas 15-17), foi inicialmente sugerida como modelo do citocromo- c_3 (contém quatro grupos heme), supondo a existência de interações heme-heme nesta biomolécula. Há um acoplamento moderadamente forte entre os dois anéis, que provoca a supressão da fluorescência e o desdobramento da banda Soret. É oportuno lembrar que um efeito cooperativo com relação à coordenação de CO ao derivado de ferro(II) foi observado, na presença de 4,4'-bis(piridil)metano ou N,N'-bis(imidazoil)metano⁸⁶.

Fig.18: Gráfico do rendimento quântico de fluorescência em função da proporção molar de íons Ag^+ adicionado. A forma sigmoidal da curva indica a presença de um efeito cooperativo, como no caso da coordenação de O_2 na hemoglobina.

O estudo detalhado da influência da disposição dos anéis porfirínicos e da energia dos componentes de uma cadeia de transporte de elétrons sobre a velocidade de transferência eletrônica, foi realizado por Sessler e colaboradores⁸⁷⁻⁸⁸. Foram utilizados nesse estudo a série de porfirinas mostrada na figura 19. As velocidades de transferência de elétrons do estado singlete de porfirinas ligadas diretamente à quinonas⁸⁹⁻⁹⁰ são extremamente rápidas, resultando na total supressão da fluorescência da base-livre e do derivado de zinco. Este resultado contrasta com os descritos anteriormente para a tetra(ferrocenilfenil)porfirina estudado por Bruice e colaboradores⁸². Por sua vez, as bis(porfirinas) angulares se mostram mais eficientes que as lineares, com relação à transferência de energia e de elétrons, apesar de nos dois casos o grupo fenil ponte ter um ângulo interplanar de cerca de 90° em relação ao plano das porfirinas. A influência da energia do grupo ponte sobre a velocidade de transferência de elétrons foi estimada utilizando-se o seguinte arranjo de subunidades: a) $\text{ZnP-H}_2\text{P-Q}$ e b) $\text{H}_2\text{P-ZnP-Q}$. A energia do estado singlete do ZnP é cerca de 0,17 eV maior que a energia do estado singlete do H_2P . Assim, no caso "a" a transferência de um elétron do H_2P para Q, pode ocorrer por meio da transferência de energia do ZnP para H_2P ou pela excitação direta da porfirina base-livre, seguida da separação de cargas. Esta reação é extremamente rápida ($k_e \geq 10^{12} \text{ s}^{-1}$). No caso "b", o H_2P no estado excitado encontra-se separado pelo ZnP e $k_e = 5,4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, ou seja cerca de duas ordens de grandeza menor. Visto que a transferência de energia do H_2P^* para ZnP é pouco provável, foi sugerido o mecanismo de superexchange no processo de transferência eletrônica.

Fig.19: Bis-porfirinas angulares e lineares estudados por Sessler e colaboradores⁸⁷⁻⁸⁸.

Sistemas muito mais elaborados contendo várias moléculas de porfirina e grupos receptores, ligados covalentemente à longas cadeias insaturadas, semelhantes à carotenos já foram estudadas. Os carotenos⁷⁵ atuam como fotosensibilizadores auxiliares nos sistemas fotossintéticos naturais, transferindo a energia absorvida para o par especial dos centros ativos, de forma extremamente eficiente. Tais moléculas são o resultado de um cuidadoso trabalho de engenharia molecular de forma a controlar a disposição espacial e as energias relativas dos grupos doador e receptor de elétrons, assim como selecionar o tipo de ponte que une os vários componentes. Dentre os vários exemplos que poderiam ser citados apenas as supermoléculas estudadas por Osuka e colaboradores⁹¹ e Gust e colaboradores⁹²⁻⁹³, mostradas na figura 20, serão comentadas. Outros exemplos ilustrativos são apresentados no artigo de revisão de Wasielewski²⁴.

A supermolécula de Osuka⁹¹ contém duas porfirinas ligadas num arranjo que se assemelha ao do par especial, conectado a um grupo pirometilideno por meio de uma 5,10-difenil(porfirina) ponte (fig.20A). Devido à forte interação entre os anéis porfirínicos do grupo doador terminal, a energia do estado S_1 diminui 0,19 eV e o potencial redox diminui 0,17 eV, sendo a energia livre da reação de separação de cargas igual à cerca de -0,33 eV. A banda de absorção do grupo pirometilideno radical ânion, em 715 nm, formado logo após a absorção de um fóton, decai biexponencialmente com tempos de vida de 70 ps e 2,5 μ s. Gust e colaboradores⁹²⁻⁹³ melhoraram este resultado utilizando o sistema de cinco componentes caroteno-ZnP-H₂P-naftoquinona-benzoquinona (fig.20B). A separação de cargas ocorre com uma eficiência de 83 % e o tempo de vida é de 55 μ s, suficiente para que esta supermolécula possa ser utilizada como fotosensibilizador em sistemas fotossintéticos artificiais.

Fig.20: Porfirinas supermoleculares de A) Osuka e colaboradores⁹¹ com quatro componentes ("tetrad") e B) Gust e colaboradores⁹²⁻⁹³ contendo cinco componentes ("pentad").

O objetivo final dos estudos utilizando modelos é o de preparar compostos que possibilitem, por exemplo, a síntese de substâncias orgânicas a partir do CO_2 , utilizando a luz como fonte de energia. O sistema em questão deve ser constituído de pelo menos um ou mais grupos que atuem como fotosensibilizadores, e como catalisadores que promovam a oxidação e a redução dos substratos de interesse. Kimura e colaboradores⁹⁴ ligaram covalentemente o $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{ciclam})]$ ao $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ (fig.21), com o objetivo de associar as propriedades fotoquímicas do complexo de rutênio às propriedades eletrocatalíticas do complexo de níquel, para a redução do CO_2 . Após a irradiação de uma solução aquosa contendo a supermolécula, constataram que ela promove a redução foto-induzida do dióxido de carbono a CO, de forma muito mais eficiente que a mistura dos dois complexos. A partir deste resultado pode-se inferir que ocorre a separação de cargas fotoinduzida com a formação da espécie $\text{Ni}^{\text{I}}(\text{ciclam})\text{-Ru}^{\text{III}}(\text{phen})$. E, essa espécie deve possuir um tempo de vida suficientemente longo para interagir com as moléculas de CO_2 presentes em solução.

Fig.21: O esquema mostra a fotoativação da supermolécula de Kimura e colaboradores⁹⁴, seguido da redução do CO_2 a CO.

Sauvage e colaboradores⁹⁵ propuseram o uso do reconhecimento molecular existente entre íons metálicos e ligantes, para construir estruturas organizadas que mimetizem o centro ativo do sistema fotossintético. A porfirina ligada nas posições 5 e 15 à grupos fenil(terpiridina)⁹⁶ pode ser utilizado como "tijolos moleculares" de oligômeros lineares (fig.22A). Estruturas mais complexas podem ser montadas utilizando-se as diporfirinas ligadas à 1,10-fenantrolina ou 2,2'-bipiridina, preparadas por Czuchajowski e colaboradores⁹⁷ (fig.22B) e Sauvage e colaboradores⁹⁸ (fig.22C), e a tri(piridil)fenil porfirina ligada à um grupo 2,2'-bipirina por meio de uma cadeia alquílica saturada (fig.22D), obtida por Gaudemer, Pasternack e colaboradores⁹⁹. Este tipo de idéia tem sido utilizado por Balzani e colaboradores¹⁰⁰⁻¹⁰¹ na preparação de complexos polinucleares de rutênio polipiridinas. A molécula mostrada na figura 23 contém treze íons rutênio e quatro tipos de sítios distintos¹⁰⁰. Devido ao maior caráter receptor π do ligante 2,3-bis(2-piridil)pirazina (2,3-dpp) em relação ao ligante 2,2'-bipiridina (bipy), os estados MLCT de menor energia se encontram na seguintes ordem: $\text{Ru}(\mu\text{-}2,3\text{-dpp})(\text{bipy})_2 < \text{Ru}(\mu\text{-}2,3\text{-}$

$\text{dpp}_2(\text{bipy}) < \text{Ru}(\mu\text{-}2,3\text{-dpp})_3$. Assim, observa-se um tipo de efeito antena, no qual a energia absorvida pelos grupos mais internos são transferidos eficientemente para os grupos periféricos. Devido à presença de vários sítios eletroquimicamente ativos e o tempo de vida relativamente longo do estado tripleto MLCT, o complexo deve ser um bom candidato para atuar como catalisador redox multieletrônico e fotosensibilizador, respectivamente.

Fig.22: A) 4-fenil(2,2',2''-terpiridina)-2,8,12,18-tetraetil-3,7,13,17-tetrametil(porfirina); B) bis- $\{\mu\text{-}4,7\text{-}[1,10\text{-fenantrolinil}(\text{metanamida})]\text{-N}[4\text{-fenil}(\text{tritolil})\text{porfirina}(\text{zinco})]\}$ cobre(II); C) $\mu\text{-}2,9\text{-}(1,10\text{-fenantrolinil})\{[(4\text{-fenil})(\text{tritolil})\text{porfirina}][[(4\text{-fenil})(\text{trimesitil})\text{porfirina}]]\}$ e D) (4'-metil,4-pentóxi-2,2'-bipiridina)-O-2-fenil(tri-4-piridil)porfirina.

Fig.23: Complexo de polipiridina rutênio tridecanuclear de Balzani e colaboradores.

Fig.24: A) Complexos de rutênio e ósmio polipiridinas coordenados à uma cadeia de copolímero poliestireno/m,p-clorometil(estireno), modificados com grupos 2,2'-bipy e alquil(antraceno). B) Esquema mostrando as energias relativas das espécies no estado excitado.

A formação controlada de filmes poliméricos contendo grupos coordenantes e/ou fotoeletroquimicamente ativos, vem sendo explorado com o intuito de se obter um material que possibilite uma eficiente separação fotoinduzida de cargas ou que atue como um eletrocatalisador. Meyer e colaboradores¹⁰² demonstraram a viabilidade de se utilizar a cadeia de um polímero solúvel para ancorar vários grupos fotoquimicamente ativos (fig.24A), de forma que ocorra um processo de transferência de energia à longa distância (fig.24B).

A formação de filmes sobre eletrodos inertes por eletropolimerização¹⁰³ também tem sido intensamente explorada. Esta técnica apresenta uma série de vantagens sobre os processos químicos. Os filmes geralmente são bastante homogêneos e se encontram imobilizados na superfície do eletrodo. A espessura e as propriedades que dependam do estado de oxidação dos sítios ativos ou da cadeia podem ser controladas, além de ser possível gerar filmes constituídos por duas ou mais camadas de diferentes materiais, ou por uma mistura de ambos. Meyer e colaboradores¹⁰⁴ realizaram um estudo sistemático da influência de vários fatores sobre a intensidade da fotocorrente, gerada por filmes de polipirrol contendo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e MV^{2+} , ligados covalentemente à cadeia polimérica, e tri(etanol)amina (TEOA) como agente de sacrifício. Nesses filmes mistos, contendo o complexo de rutênio e MV^{2+} , a eficiência da conversão de luz em corrente elétrica aumentou com o aumento da relação $\text{MV}^{2+}/[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e com a diminuição da espessura do filme. O tempo de vida do complexo de rutênio (fotosensibilizador) é relativamente curto. O aumento no número de vizinhos contendo MV^{2+} aumenta a eficiência do processo de supressão oxidativa e, também, aumenta a velocidade de difusão do elétron em direção ao eletrodo, pelo mecanismo de condução redox. Também, foi constatado que a oxidação do filme de polipirrol tornando-o eletroquimicamente inativo melhora o desempenho da célula fotoeletroquímica, pois o polipirrol atua como um supressor, competindo com os grupos MV^{2+} . Além disso, o polipirrol é colorido e absorve na região do visível. No caso de um filme constituído por uma camada interna contendo apenas MV^{2+} e uma externa contendo apenas o complexo de rutênio, a intensidade da fotocorrente decresceu rapidamente à medida que a espessura da camada de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ foi aumentada. Esse resultado indica que a velocidade de transferência de elétrons diminui com o aumento da distância entre os grupos MV^{2+} e as moléculas do fotosensibilizador que se encontram próximo à interface filme/solução. A velocidade de transferência de energia entre os complexos de rutênio, também, é pouco eficiente. O aumento da concentração de TEOA provocou a intensificação da fotocorrente, mas esta converge rapidamente para uma constante. Este comportamento indica que a difusão do agente de sacrifício para dentro do filme está limitando a velocidade de redução dos íons $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$ gerados, impedindo o aumento do rendimento quântico do processo de separação de cargas.

Outro aspecto que tem sido enfatizado é o possível uso das propriedades eletroquímicas, eletrocatalíticas e fotoquímicas na confecção de dispositivos e sensores moleculares¹⁰⁵⁻¹⁰⁶. Tais dispositivos se valem das propriedades moleculares, e não das propriedades de um conjunto infinitamente grande de subunidades, como no caso dos semicondutores de estado sólido. As moléculas convencionais apresentam uma série de propriedades químicas e físicas, mas são incapazes de executar mais do que uma única ação de cada vez. Contudo, se compostos apresentando propriedades complementares forem associados e organizados dentro de um sistema, funções complexas que envolvem a participação de vários componentes poderão ser executados. Além disso, novas

propriedades poderão surgir em decorrência da interação entre os grupos que compõe o sistema⁸. Pode-se citar como exemplos de função a separação de carga fotoinduzida, a transferência de energia eletrônica à longas distâncias, e o armazenamento de informações¹⁰⁷⁻¹⁰⁸. Esta última é de grande interesse principalmente na área da informática, visto que a miniaturização e o uso de pulsos de ondas eletromagnéticas ao invés da corrente elétrica, poderia aumentar significativamente a capacidade e a velocidade de processamento dos computadores atuais.

Segundo essa definição muitas das supermoléculas mencionadas acima podem ser consideradas como sendo dispositivos moleculares. Por exemplo, as supermoléculas que servem de modelos do sistema fotossintético e promovem uma separação eficiente de cargas, poderiam ser imobilizados na superfície de eletrodos e estes poderiam ser utilizados como conversores de sinais luminosos em sinais elétricos. A memória baseada na transferência eletrônica fotoinduzida (fig.25), proposta por Hopfield, Onuchic e Beratan¹⁰⁹⁻¹¹⁰, é uma possível aplicação da organização molecular no desenvolvimento da nanoeletrônica. Todavia, seria impossível utilizar uma única molécula para confeccionar tais sistemas, devido às restrições impostas pelos efeitos quânticos¹⁰⁵. Por exemplo, mesmo que as propriedades ópticas ou de emissão tenham sido selecionadas, não é possível saber quando aquela molécula vai absorver ou emitir luz. Por isso é necessário utilizar um conjunto relativamente grande de moléculas, de forma que se considere a média estatística de uma dada propriedade. Além disso, resta o problema da preparação e da estabilidade das supermoléculas, que poderiam ser resolvidos utilizando-se o princípio do reconhecimento molecular, da auto-formação, da auto-replicação e da auto-regeneração²⁶.

Fig.25: Memória fotoquímica proposta por Hopfield, Onuchic e Beratan.

Apesar de se estar buscando efeitos e propriedades diferentes daqueles que são atualmente utilizados na eletrônica, parece inconcebível a possibilidade de se construir uma máquina que funcione utilizando sinais químicos. Sequer sabemos como preparar os fios e os conectores, quanto mais o intrincado mecanismo que possibilita o transporte de informações até o cérebro e a forma de armazenamento e processamento das informações. Os dispositivos moleculares artificiais devem ser muito mais simples e, à curto prazo, devem utilizar as propriedades já conhecidas. Por isso, torna-se importante criar meios de conectar os dispositivos moleculares aos dispositivos eletrônicos convencionais. Neste sentido, é interessante imobilizar os compostos na superfície de eletrodos, seja por meio da formação de polímeros, por adsorção ou por meio de ligação covalente¹⁰³.

Murray, Wrighton e colaboradores¹¹¹⁻¹¹⁵ propuseram o uso de polímeros na confecção de dispositivos eletrônicos tais como retificadores, diodos e transístores. Os sistemas se baseiam nos dispositivos já existentes, apenas explorando as propriedades intrínsecas dos grupos que compõe as cadeias e os grupos dopantes ligados covalentemente ou não à mesma. Na figura 26 é mostrado o esquema de um dispositivo (transístor) desenvolvido por Wrighton e colaboradores¹¹¹. O material ativo é um polímero baseado em polianilina ou poli N,N'-benzil(4,4'-bipiridinium) (BV^{2+}), depositados eletroquimicamente entre eletrodos de ouro, que se encontram separados por uma distância de cerca de 50 nm. A quantidade de polímero necessária para se fazer a conexão entre dois microeletrodos é inferior a 10^{-14} mol de BV^{2+} . Esta pequeníssima quantidade de material presente na junção faz com que o consumo de energia seja muito pequeno e a frequência de trabalho seja elevada.

Fig.26: Esquema do transistor, baseado em polímeros condutores redox, proposto por Wrighton e colaboradores¹¹¹.

III- PARTE EXPERIMENTAL

III.a- Equipamentos, Reagentes e Solventes Utilizados

Todos os solventes e reagentes comerciais são de grau analítico e foram utilizados sem nenhum tratamento, a menos que haja menção em contrário.

Os espectros eletrônicos foram obtidos num espectrofotômetro HP8452A de varredura rápida, o qual possui uma matriz de diodos como detetor, ou um espectrofotômetro de fibra óptica Guided Wave modelo 260.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos utilizando-se o programador universal modelo 175 e o potenciostato/galvanostato modelo 173 da Princeton Applied Research Corporation (PARC) ou um bipotenciostato PARC modelo 366 acoplado a um registrador XY modelo RE0089. Foi utilizado uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos consistindo de um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar (fio de platina espiralado). Os estudos voltamétricos foram realizados em dimetilformamida (DMF), acetonitrila e água. Foram utilizados como eletrodos de trabalho e de referência em solventes orgânicos, respectivamente, um eletrodo de disco de platina ($A=0,071 \text{ cm}^2$) ou de carbono vítreo ($A=0,196 \text{ cm}^2$) e um eletrodo de Ag/Ag^+ 0,010 M em acetonitrila ($E^\circ=-0,50 \text{ V}$ vs EPH, a 25°C), contendo TEAClO_4 0,10 M como eletrólito suporte. Em meio aquoso foi utilizado um eletrodo de disco de carbono vítreo (ToKai), $A=0,196 \text{ cm}^2$, e um eletrodo de Ag/AgCl , em KCl 1,00 M ($E^\circ=-0,222 \text{ V}$ vs EPH, a 25°C), respectivamente. Todos os valores de potenciais desta tese foram normalizados e expressos em volts vs EPH, de modo a facilitar a comparação entre os mesmos.

Atualmente dispomos de eletrodos miniaturizados e estamos utilizando uma cela eletroquímica de quartzo com tampa de Kel-F, para orientar os eletrodos e impedir a entrada de O_2 . Este sistema possui algumas vantagens: por exemplo, é possível se fazer um estudo voltamétrico com menos de 1 ml de solução, além de permitir a execução de estudos espectroeletroquímicos. O DMF utilizado na eletroquímica e espectroeletroquímica foram tratados com sulfato de cobre anidro, bidestilado sob vácuo e armazenados em ampolas de vidro, sob atmosfera de argônio. Os valores de $E_{1/2}$ foram estimados como sendo as médias aritméticas dos potenciais de pico catódico e anódico.

Os dados espectroeletroquímicos foram obtidos utilizando-se uma cela de caminho óptico de 0,025 cm, possuindo um minigril de ouro como eletrodo de trabalho e minieletródos de referência e auxiliar. Foi utilizado também a cela voltamétrica anteriormente citada, na qual o eletrodo de trabalho é aproximado do fundo da cela (face plana da cela espectrofotométrica de quartzo) até que se alcance a condição de "thin layer". Nessas condições a resposta voltamétrica é distorcida, mas a resposta espectroeletroquímica é perfeita, pois a corrente é próxima de zero. As variações no espectro visível/infravermelho-próximo podem ser acompanhadas utilizando-se o espectrofotômetro Guided Wave modelo 260, acoplado à sonda modelo 91266, e a superfície espelhada do eletrodo de platina. A sonda contém um feixe de fibras-ópticas.

Algumas delas encaminham a luz proveniente da fonte para a extremidade da sonda, enquanto que outras coletam a luz que retorna à extremidade da sonda e a encaminha para o detetor de silício ou de germânio. Nesse arranjo o eletrodo tem dupla função: aplica o potencial e ao mesmo tempo serve como refletor. Logo o caminho óptico é o dobro da espessura da fina camada de solução entre a janela de quartzo e a superfície do eletrodo.

Os espectros de emissão foram obtidos num espectrômetro de luminescência da Photon Technology Inco. (PTI) modelo LS-100, utilizando uma cela convencional de 1,00 x 1,00 cm ou uma cela cilíndrica de quartzo, com cerca de 3 mm de diâmetro. Os espectros à baixa temperatura foram obtidos utilizando-se um frasco de Dewar especial fornecido pela PTI. Esta apresenta um bulbo cilíndrico não espelhado, de cerca de 4 cm, na parte inferior, com um diâmetro adequado para acomodar a cela. As soluções etanólicas utilizadas formam um vidro de qualidade óptica, quando são mergulhados em nitrogênio líquido (77 K). Todas as soluções foram cuidadosamente desaeradas com argônio antes de se registrar os espectros de emissão ou excitação.

Os espectros Raman ressonante, das porfirinas polinucleares em solução, foram obtidos utilizando uma cela giratória e um espectrômetro Raman Jarrel-Ash modelo 25-300, equipado com lasers de argônio e de kriptônio da Spectra Physics. As intensidades de pico foram medidas em relação à banda Raman do sulfato em 980 cm^{-1} ou à banda Raman do nitrato em 1050 cm^{-1} . Os espectros no estado sólido foram obtidos diluindo-se a amostra em KNO_3 , que foram colocadas e compactadas numa cela giratória com sulcos concêntricos. As intensidades foram medidas em relação à banda do nitrato em 1050 cm^{-1} .

Os dados de "flash-fotólise" foram obtidos utilizando-se um sistema óptico da Applied PhotoPhysics. A excitação da amostra foi realizada com um laser pulsado de Nd/YAG, com gerador de harmônicas (1064, 532, 355 e 266 nm), modelo SL801, da Spectron Laser Systems, (largura do pulso = 15 ns), posicionado a 90° em relação ao feixe da lâmpada analisadora de xenônio de 150 W. O pulso do laser é dividido por um "beam-splitter" de tal forma que um feixe de pequena intensidade alcance um dispositivo fotovoltaico, responsável pelo acoplamento entre a fotomultiplicadora, um obturador posicionado logo após a lâmpada de xenônio e um osciloscópio digital Tektronics, modelo 2230, interfaceado com um microcomputador. Todos os experimentos foram realizados utilizando-se a harmônica de 355 nm, sendo registradas as absorbâncias diferença entre a amostra no estado fundamental e após a excitação.

Os dados de fotocorrente foram obtidos utilizando-se o bipotenciostato modelo 366 e o registrador XY, acoplado a um sistema óptico da Applied PhotoPhysics, constituído de uma fonte de xenônio de 150 W e um monocromador f/3.4. O feixe de luz monocromática foi conduzida até a superfície do eletrodo por meio de uma fibra óptica de 0,5 mm de diâmetro. Ao eletrodo recoberto com o filme de $[\text{M-TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ (TFMS)₄, mergulhado numa solução 0,25 M, tampão acetato 0,26 M, pH=4,7, saturada com O_2 , foi aplicado um potencial de cerca de 0,2 V. A variação de corrente na ausência e presença de luz, para comprimentos de onda na faixa de 700 a 280 nm, foi registrada. As intensidades da fotocorrente foram corrigidas utilizando-se a potência da lâmpada, na faixa de comprimentos de onda estudada, medidos com o espectrofotômetro Guided Wave, no modo Light Meter.

As medidas de pH foram realizadas utilizando-se um pHmetro Digimed modelo DMPH-3 e um eletrodo de vidro combinado da Orion.

III.b- Preparação do $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$

Este complexo foi sintetizado¹¹⁶ refluxando-se 20 g de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (INCO Europe Limited, 41,12 % em peso em rutênio), 24 g de 2,2'-bipiridina (Aldrich) e 23 g de LiCl (Carlo Erba) em 120 ml de DMF (Merck), por cerca de 8 horas, sob atmosfera de argônio. O produto sólido foi isolado filtrando-se a mistura reacional após ter sido resfriado à temperatura ambiente. Este foi lavado com acetona até o filtrado não mais apresentar uma coloração marron avermelhada e, em seguida, com água para remover o excesso de LiCl, até o filtrado se tornar incolor. O sólido foi lavado novamente com um pouco de acetona e, finalmente, com éter etílico. O produto foi secado na estufa a vácuo, a 100 °C, por cerca de 2 horas e depois mantido num dessecador sob vácuo, na presença de sílica-gel ativada a 120°C. Foram obtidos 28 g do produto, sendo o rendimento de 82 %.

III.c- Preparação das Porfirinas Polinucleares

Os métodos utilizados na síntese do H_2TPyP , dos M-TPyP e do $[\text{Ru}(\text{Hedta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foram descritos anteriormente¹⁹. Abaixo serão descritos as demais sínteses efetuadas e no final serão apresentados os resultados das análises elementares.

III.c.1- $\text{Na}_4[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]$ e $\text{Na}_4[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]$

Os complexos acima citados foram sintetizados reagindo-se a metaloporfirina correspondente, ou seja, $[\text{FeTPyP}](\text{OAc}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{CoTPyP}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, com $[\text{Ru}(\text{Hedta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A metaloporfirina foi solubilizada em HCl 0,025 M e adicionada a uma solução aquosa de $[\text{Ru}(\text{Hedta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, na proporção de 1:5, respectivamente. Ambas eram soluções concentradas. Instantaneamente observou-se a formação de um precipitado floculoso com a coloração típica da porfirina utilizada e o sobrenadante tornou-se praticamente incolor. Em seguida, o pH da mistura reacional foi ajustado para cerca de 5, adicionando-se lentamente e sob constante agitação uma solução 0,5 M de NaOH. A medida que o pH da mistura ia se elevando, observou-se a solubilização do precipitado inicialmente formado, resultando, finalmente, numa solução de coloração escura. É oportuno lembrar que o Fe e CoTPyP são insolúveis em água a pH's superiores à cerca de 3. O aumento da solubilidade do composto obtido em água é um indício de que uma nova espécie se formou. Esta solução foi concentrada num evaporador rotatório aquecendo-se a solução à cerca de 50-60 °C, com a ajuda de um banho-maria. Então, o complexo foi precipitado adicionando-se algumas gotas de HCl 0,5 M, enquanto que o excesso de $[\text{Ru}(\text{Hedta})(\text{H}_2\text{O})]$ permaneceu em solução e pode ser facilmente eliminado, filtrando-se a mistura e lavando-se o sólido com água. O sólido assim obtido é muito pouco solúvel em água. Para transformá-lo na sua forma solúvel, o sólido foi suspenso em água e cuidadosamente neutralizado com NaOH 0,5 M. A solução resultante foi evaporada até a eliminação total do solvente. O sólido escuro obtido foi lavado com

etanol e mantido num dessecador sob vácuo, na presença de sílica-gel previamente ativada a 120 °C. O rendimento é próximo a 100 %.

III.c.2- Preparação dos $[M\text{-TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$

A porfirina base livre (Aldrich ou sintetizado) e as metaloporfirinas polinucleares modificadas com $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ foram sintetizadas⁸¹ refluxando-se $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ com a porfirina ou metaloporfirina, respectivamente, na proporção de 4,1:1, em ácido acético glacial (Merck) por cerca de 45 minutos. O solvente foi removido num evaporador rotatório à cerca de 40 °C e o sólido lavado com acetona, de modo a remover todo o HOAc. Geralmente, o filtrado é praticamente incolor, indicando que não houve perdas de porfirina ou do complexo de rutênio. Então, o sólido foi redissolvido em metanol e novamente refluxado por cerca de 45 minutos para garantir a coordenação de quatro grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ a todos os resíduos de piridina da $[M\text{-TPyP}]$. Em seguida, todo metanol foi removido com o auxílio de um evaporador rotatório. Este produto ainda se encontra impurificado com o excesso do complexo de rutênio e eventuais produtos de degradação dos reagentes.

A purificação foi efetuada dissolvendo-se o sólido anteriormente obtido num volume mínimo de DMF e adicionando-se esta solução, lentamente, sobre um volume três a quatro vezes maior de acetona. A precipitação do complexo, geralmente, é rápida ficando as impurezas em solução. Mesmo assim, é aconselhável aguardar cerca de 15 minutos antes da filtração e lavar o sólido com a mistura de solventes acima citada até que o filtrado se torne apenas levemente amarelado. Este processo foi repetido tantas vezes quanto necessários, para se eliminar a maior parte das impurezas.

A purificação final foi realizada dissolvendo-se o produto obtido acima num volume mínimo de metanol e precipitando o complexo na forma de seu sal de trifluorometanossulfonato (TFMS). Este processo consiste na adição de uma solução metanólica do complexo, na forma de cloreto, a uma solução aquosa de $\text{Li}(\text{TFMS})$. O volume da solução aquosa deve ser cerca de duas vezes maior do que da solução metanólica para que haja uma boa precipitação. O sólido obtido foi lavado com mistura metanol/água (1/10). Caso ainda restem impurezas, o procedimento acima deve ser repetido, trocando-se de antemão o contra-íon. Isso foi efetuado dissolvendo-se o complexo, na forma de sal de TFMS, no volume mínimo da mistura DMF/acetona (1/4), e adicionando-se sobre uma solução saturada de LiCl no mesmo solvente. Foram sintetizados desta forma os sais de trifluorometanossulfonatos das porfirinas modificadas com grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ derivados da porfirina base-livre e das Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} meso-tetra(piridil)porfirinas, com rendimentos em torno de 80 %. Os complexos na forma de sais de PF_6^- podem ser obtidos utilizando-se o procedimento descrito para o sal de TFMS.

Todas as metaloporfirinas modificadas com $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ foram obtidas a partir da reação das respectivas metaloporfirinas com $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$. Entretanto, tais compostos poderiam ter sido obtidos metalando-se a $[\text{TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]\text{Cl}_4$. Estas reações poderiam ter sido realizadas em metanol contendo uma base, por exemplo trietilamina, para remover os íons H^+ gerados na reação. Este método foi testado na preparação do derivado de níquel, em pequena escala.

III.c.3- Resultados das Análises Elementares

Na Tabela I são mostrados os resultados das microanálises dos compostos preparados. Observa-se uma boa concordância entre os resultados calculados, utilizando-se as fórmulas mínimas apresentadas, e os resultados experimentais. O erro estimado pelos fabricantes do aparelho Perkin Elmer para análise de C, H e N é de $\pm 0,3$ %, para os três elementos, havendo maior imprecisão no caso do nitrogênio.

Tabela I: Fórmulas mínimas, pesos moleculares e valores calculados e experimentais, relativos às percentagens de C, H, e N dos compostos sintetizados.

COMPOSTO / PERCENTAGENS CALCULADAS	PM (g)	C	H	N
FÓRMULA MÍNIMA / RESULTADOS EXP.	exp	"	"	"
Na ₄ [Cl(H ₂ O)FeTPyP(H ₂ O){Ru(edta)} ₄].16H ₂ O C ₈₀ H ₁₀₆ N ₁₆ O ₄₉ Na ₄ ClFeRu ₄	2663,3	36,08 36,16	4,01 4,09	8,41 8,54
Na ₄ [Cl(H ₂ O)CoTPyP{Ru(edta)} ₄].8H ₂ O C ₈₀ H ₉₀ N ₁₆ O ₄₁ Na ₄ ClCoRu ₄	2522,3	38,10 38,51	3,60 4,13	8,89 8,93
[Ru(bipy) ₂ Cl ₂].H ₂ O C ₂₀ H ₁₈ N ₄ ORuCl ₂	420,4	47,82 47,19	3,61 3,61	11,15 11,15
[H ₂ TPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄](TFMS) ₄ .4(H ₂ O) C ₁₂₄ H ₉₈ N ₂₄ Ru ₄ O ₁₆ S ₄ F ₁₂ Cl ₄	3082,6	48,32 47,81	3,20 3,11	10,91 10,17
[H ₂ TPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄]Cl ₄ .10(H ₂ O) C ₁₂₀ H ₁₁₀ N ₂₄ O ₁₀ Cl ₈ Ru ₄	2408,3	52,67 51,96	4,05 4,08	12,28 12,32
[MnTPyP(H ₂ O) ₂ {Ru(bipy) ₂ Cl} ₄](TFMS) ₅ .2(H ₂ O) C ₁₂₅ H ₉₆ N ₂₄ MnRu ₄ O ₁₉ S ₅ F ₁₅ Cl ₄	3284,6	45,71 45,86	2,95 3,03	10,23 10,10
[FeTPyP(H ₂ O) ₂ {Ru(bipy) ₂ Cl} ₄](TFMS) ₅ .(H ₂ O) C ₁₂₅ H ₉₄ N ₂₄ FeRu ₄ O ₁₈ S ₅ F ₁₅ Cl ₄	3267,5	45,95 47,41	2,90 2,98	10,29 10,35
[CoTPyP(H ₂ O) ₂ {Ru(bipy) ₂ Cl} ₄](TFMS) ₅ .2(H ₂ O) C ₁₂₅ H ₉₆ N ₂₄ CoRu ₄ O ₁₉ S ₅ F ₁₅ Cl ₄	3288,6	45,65 46,18	2,94 3,12	10,22 10,27
[NiTPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄](TFMS) ₄ .4(H ₂ O) C ₁₂₄ H ₉₆ N ₂₄ NiRu ₄ O ₁₆ S ₄ F ₁₂ Cl ₄	3103,3	47,44 47,80	3,08 3,06	10,71 10,21
[CuTPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄](TFMS) ₄ .10(H ₂ O) C ₁₂₄ H ₁₀₈ N ₂₄ CuRu ₄ O ₂₂ S ₄ F ₁₂ Cl ₄	3252,2	45,80 45,90	3,35 3,2	10,34 9,99
[ZnTPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄](TFMS) ₄ .3(H ₂ O) C ₁₂₄ H ₉₄ N ₂₄ ZnRu ₄ O ₁₅ S ₄ F ₁₂ Cl ₄	3128,0	47,61 48,15	3,03 3,11	10,75 10,53

IV- ESPECTROS ELETRÔNICOS

O estudo dos espectros eletrônicos das porfirinas, metaloporfirinas e compostos macrocíclicos correlatos, foi realizado por Gouterman e colaboradores¹¹⁷. Segundo o modelo dos quatro orbitais de fronteira, os orbitais $a_{1u}(\pi)$ e $a_{2u}(\pi)$ (HOMO's) encontram-se completamente preenchidos e o orbital vazio de menor energia possui simetria $e_g(\pi)$ (LUMO's). O orbital de simetria a_{1u} possui regiões nodais localizados sobre os carbonos meso e os átomos de nitrogênio, enquanto que o orbital de simetria a_{2u} apresenta baixa densidade eletrônica sobre os átomos de carbono pirrólicos, do anel porfirínico. Essas características fazem com que a energia do primeiro seja mais sensível aos substituintes nos carbonos pirrólicos. Por outro lado, a energia do orbital a_{2u} é mais sensível à natureza dos substituintes nos carbonos da posição meso, ao tipo de metal coordenado ao anel porfirínico e aos ligantes axiais coordenados ao metal¹¹⁸.

Fig.27: Esquemas mostrando o diagrama de orbitais moleculares da porfirina e os estados espectroscópicos da porfirina, considerando-se a simetria D_{4h} . As transições eletrônicas correspondentes à banda B, Q e da região do ultravioleta foram indicadas.

Os dois orbitais preenchidos possuem energias muito próximas, como mostrado na figura 27, podendo haver inversão da posição relativa desses orbitais, dependendo do metal central. Eventualmente, tais orbitais podem estar degenerados. Os estados excitados de menor energia são obtidos por meio da promoção de um elétron daqueles orbitais para o orbital e_g , gerando dois estados de simetria E_u , com energias próximas. Contudo, a interação entre estes dois estados excitados provoca o desdobramento dos mesmos, gerando estados de menor e maior energia. Os diagramas de orbitais moleculares mostrados na figura 27 são válidos para complexos com simetria D_{4h} , nos quais se observa uma transição intensa na região de 400 nm (banda Soret ou B) e duas transições na região de 500 a 600 nm (bandas Q_{0-0} e Q_{1-0}). Segundo o modelo de Gouterman^{117,119} a grande intensidade da banda Soret é resultante da somatória dos momentos de transição de dipolo elétrico das duas transições que levam ao estado E_u , enquanto que a intensidade da banda $Q_{(0-0)}$ é definido pela diferença entre aqueles momentos de transição. Assim, caso os orbitais a_{1u} e a_{2u} sejam degenerados esta banda praticamente inexiste, como no caso da CoTPP¹²⁰. A banda Q_{1-0} de maior energia é atribuída a uma componente vibrônica, no qual se observa um roubo de intensidade da banda Soret, e sua absorptividade molar é

mais ou menos constante nas metaloporfirinas. No caso das porfirinas base-livre, a diminuição da simetria para D_{2d} quebra a degenerescência do estado E_u , desdobrando-o nas suas componentes nas direções x e y. Isso leva ao aparecimento de quatro bandas na região do visível.

IV.a- $[H_2TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]$

O espectro eletrônico da 5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfirina coordenada à quatro grupos $[Ru(bipy)_2Cl]^+$, através dos átomos de nitrogênio piridínicos, possui bandas de absorção em 292, 356, 414, 470, 518, 560, 584 e 642 nm (figura 28e), consistente com a presença de dois cromóforos na molécula: um localizado na porfirina e outro nos complexos de rutênio periféricos⁸¹. As bandas em 292, 356 e a banda larga em torno de 470 nm são características dos grupos $[Ru(bipy)_2Cl(pyP)]^+$. A banda em 292 nm pode ser atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ das bipyridinas, enquanto que a banda em 356 nm e 470 nm podem ser atribuídos, respectivamente, à transição de campo ligante³⁹ (Kalyanasundaran¹²¹ atribuiu esta banda a uma transição de transferência de carga) e à transição de transferência de carga metal-ligante (MLCT), $Ru^{II} d\pi \rightarrow p\pi^*$ da piridina, por analogia com a atribuição do espectro eletrônico do $[Ru(bipy)_3]^{2+}$. As demais bandas são características da porfirina, sendo que, a banda em 420 nm foi atribuída à banda Soret e aquelas em 518, 560, 584 e 642 foram atribuídas às bandas β e α ^{117,119}, respectivamente.

Fig.28: Titulação espectrofotométrica de uma solução $5,8 \times 10^{-6}$ M de $[H_2TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]Cl_4$, em meio aquoso, com HCl 3 M. a) pH = 1,24, b) 1,71, c) 1,98, d) 2,20 e e) 5,30.

Tabela II: Posição das bandas de absorção no espectro eletrônico da H_2TPyP e alguns de seus derivados. São dados entre parênteses os valores dos logaritmos das absorptividade molares.

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*$	$d \rightarrow d$	MLCT	Soret	$Q_{y(1-0)}$	$Q_{y(0-0)}$	$Q_{x(1-0)}$	$Q_{x(0-0)}$	
$[H_2TPyP]^{a,124}$				417 (5,6)	513 (4,3)	547 (3,7)	588 (3,8)	643 (3,2)	
$[H_4TPyP]^{b,124}$				420 (5,3)	518 (4,1)	553 (3,7)	585 (3,8)	638 (3,1)	
$[H_6TPyP]^{b,124}$				442 (5,4)		588 (4,1)		639 (4,2)	
$[H_2TMPyP]^{b,123}$				422 (5,2)	518 (4,0)	551 (3,8)	585 (3,6)	641 (3,1)	
$[H_2TMPyP]^{b,123}$				446 (5,3)		590 (4,0)		642 (4,2)	
$[H_2TPyPRu^{II}_4]^{b,124}$	292 (5,2)	356 (3,8)	~ 470 (4,7)	414 (5,3)	518 (4,2)	560 (3,8)	584 (3,9)	642 (3,4)	
$[H_2TPyPRu^{II}_4]^{c,124}$	298 (5,2)	368 (4,4)	~ 470 (4,8)	418 (5,4)	518 (4,0)	558 (3,0)	594 (3,4)	650 (2,7)	
$[H_4TPyPRu^{II}_4]^{b,124}$	292 (4,7)	350 (3,6)	~ 470 (3,8)	440 (4,8)		546 (3,7)			706 (4,6)

a) em $CHCl_3$, b) em solução aquosa e c) em DMF. As cargas dos complexos foram omitidos e os números indicam as referências. As atribuições das bandas das porfirinas bi-protonadas na tabela I são aproximadas. Nesses casos, admite-se que há um aumento na simetria do cromóforo, de D_{2d} para D_{4h} , de forma que os eixos x e y se tornam indistinguíveis e as transições são atribuídas como sendo Q_{1-0} e Q_{0-0} , respectivamente para as transições de maior e menor energia^{117,119}.

Se uma solução aquosa da porfirina polinuclear for acidificada e o pH se tornar inferior a 3, observa-se o deslocamento da banda Soret de 414 para 440 nm e o aparecimento de uma nova e intensa banda em 706 nm, enquanto que as posições das bandas devido aos complexos de rutênio periféricos permanecem praticamente inalteradas. Na figura 28 são mostrados os espectros obtidos durante a titulação da porfirina com HCl, na faixa de pH entre 5,30 e 1,24. O gráfico de $\log([H_2TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]/[H_4TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4])$ em função do pH é uma reta, sendo o coeficiente linear igual a 2,0 (pK_a) e o coeficiente angular igual a 2,1. Este resultado é consistente com a participação simultânea de dois prótons no equilíbrio ácido-base (eq.63), analogamente à reação

envolvendo os átomos de nitrogênios pirrólicos do H_2TPyP^{122} ($pK_a=1,1$) e do H_2TMPyP^{4+} ($pK_a=2,2$)¹²³.

Na tabela II são apresentados os comprimentos de onda das bandas de absorção do H_2TPyP e alguns de seus derivados. Como frisado acima, nota-se que o espectro eletrônico referente ao núcleo porfirínico da $[H_4TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]$ apresenta um comportamento similar ao da H_4TPyP e H_4TMPyP^{4+} , exceto pelo aparecimento de uma banda intensa e larga em 706 nm, quando ocorre a protonação do anel. A natureza da banda em 706 nm será elucidada posteriormente, na seção da espectroeletróquímica.

Tabela III: Posição das bandas de absorção ($\log \epsilon$) no espectro eletrônico dos $[M-TPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]$, em DMF e dos $[M-TPyP(Ru^{III}edta)_4]$ em solução aquosa.

Composto	transições no $[Ru(bipy)_2Cl]$			transições na porfirina		
	$\pi \rightarrow \pi^*$	d $\rightarrow$ d	MLCT	Soret	Q_{1-0}	Q_{0-0}
$[Mn^{III}TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]$	298 (5,2)		~490 (4,6)	466 (5,0)		604 (4,1)
$[Fe^{III}TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]$	298 (5,0)	362 (3,9)	~490 (4,5)	416 (4,9)	568 (3,9)	616 (2,3)
$[Co^{III}TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]$	298 (5,2)	356 (4,1)	~490 (4,6)	434 (5,2)	546 (4,0)	594 (3,0)
$[Ni^{II}TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]$	298 (5,2)	354 (4,2)	~490 (4,7)	414 (5,2)	530 (4,1)	580 (3,7)
$[Cu^{II}TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]$	298 (5,3)	356 (3,9)	~490 (4,7)	415 (5,3)	544 (4,2)	582 (3,7)
$[Zn^{II}TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]$	298 (5,3)	358 (4,1)	~490 (4,7)	430 (5,5)	562 (4,4)	606 (3,9)
$[Co^{III}TPyP(Ru^{III}edta)_4]$				435 (5,1)	550 (3,9)	595 (3,0)
$[Fe^{III}TPyP(Ru^{III}edta)_4]$				398 (5,0)	520 (4,0)	586 (3,0)
$[Fe^{II}TPyP(Ru^{II}edta)_4]$			~465 (4,6)	428 (5,2)	546 (4,2)	614 (4,1)

IV.b- $[M\text{-TPyP}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ e $[M\text{-TPyP}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\}_4]$

Os espectros eletrônicos das M-TPyP modificados com grupos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ são análogos ao do derivado da base-livre, e podem ser analisados supondo-se que possuem dois cromóforos independentes. Os espectros eletrônicos das metaloporfirinas modificadas com grupos $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]$ podem ser tratados de forma semelhante. Os complexos $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\text{L}]^-$ coordenados à piridina e seus derivados²⁸ não apresentam bandas na região do visível; e o espectro eletrônico dos $[M\text{-TPyP}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\}_4]$, nessa região do espectro, é idêntico ao da metaloporfirina correspondentes. No entanto, a espécie reduzida, ou seja, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})\text{L}]^{2-}$ possui uma banda larga em torno de 450 nm, atribuída à transição de transferência de carga $\text{Ru}^{\text{II}} d\pi \rightarrow p\pi^*$ da piridina. Os dados concernentes aos espectros de absorção são apresentados na tabela III.

Os espectros eletrônicos das espécies estáveis nas condições ambiente, bem como de outras espécies geradas eletroquimicamente, serão apresentadas na seção dedicada à espectroeletroquímica.

V- ESPECTROS RAMAN RESSONANTE

Tradicionalmente a espectroscopia Raman tem sido visto como uma técnica complementar à espectroscopia vibracional no infravermelho (iv), pois por meio da mesma pode-se obter informações sobre modos vibracionais inativos no iv. Isso ocorre pois os fenômenos físicos envolvidos são diferentes e, conseqüentemente, as regras de seleção também são diferentes. Na espectroscopia no iv, um fóton de energia adequada é absorvido pela molécula, sendo o momento de transição regido pelo vetor momento dipolar. No caso da espectroscopia Raman¹²⁵ a molécula é excitada vibracionalmente por meio da colisão inelástica de um fóton, e o momento de transição depende da variação da polarizabilidade (eq.64) da molécula no estado virtual em relação àquele do estado fundamental. A intensidade do espalhamento Raman num ângulo reto em relação à luz incidente ($I_{\text{fi}}(\pi/2)$) é expresso pela equação

$$I_{\text{fi}}(\pi/2) = \frac{\pi^2}{\epsilon_0^2} (\nu_0 \pm \nu_{\text{fi}})^4 \tau_0 \sum_{\rho, \sigma} [\alpha_{\rho\sigma}]_{\text{fi}} [\alpha_{\rho\sigma}]_{\text{fi}}^*, \quad (\text{eq.64})$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ν_0 e ν_{fi} são os números de onda da luz de excitação e da transição Raman do estado vibracional i para f do estado eletrônico fundamental, τ_0 é a intensidade da radiação de excitação e $[\alpha_{\rho\sigma}]_{\text{fi}}$ é o p-ésimo elemento do tensor polarizabilidade de transição.

O efeito Raman possui baixíssima eficiência. Somente cerca de 1 fóton em 10^8 é espalhado inelasticamente. A esmagadora maioria deles são espalhados elasticamente, sendo este fenômeno denominado espalhamento Rayleigh. O espalhamento Raman ocorre quando uma molécula interage com um fóton, com frequência bem distinta daquela necessária para levar a molécula a um estado eletrônico excitado estacionário, e é promovido para um estado virtual. Sendo este um estado não-estacionário e definido

como a combinação linear de todos os estados estacionários da molécula, seu tempo de vida é extremamente curto, rapidamente decaindo radiativamente para o estado eletrônico fundamental. No entanto, o fóton emitido pode possuir maior ou menor energia que o fóton incidente, sendo denominados espalhamentos anti-Stokes e Stokes, respectivamente.

No entanto, à medida que a frequência da radiação excitante se aproxima da frequência de transição para um estado eletrônico estacionário, permitido por momento de dipolo elétrico, observa-se uma grande intensificação na eficiência do espalhamento (até cerca de 10^5 vezes). Nessa condição, o fenômeno de espalhamento é denominado Raman pré-ressonante, ou Raman ressonante quando as frequências se tornarem coincidentes. Note que neste caso, o estado virtual é definido quase que exclusivamente em função da contribuição do estado eletrônico ressonante, sendo as contribuições dos demais estados desprezíveis. Este fato pode ser expresso em função dos termos que contribuem para a polarizabilidade de transição, definido pela equação 65:

$$[\alpha_{p\sigma}]_{gn, gm} = A + B + \dots \quad (\text{eq.65})$$

onde,

$$A = \frac{1}{hc} [\mu_p]_{ge}^0 [\mu_\sigma]_{eg}^0 \sum_v \frac{\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle}{v_{ev, gm} - v_0 + i \Gamma_{ev}} \quad (\text{eq.66})$$

e

$$B = \frac{1}{h^2 c^2} \sum_{s \neq e} [\mu_p]_{gs}^0 [\mu_\sigma]_{eg}^0 \frac{h_{se}^k}{\Delta v_{se}} \sum_v \frac{\langle n_g | Q_k | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle}{v_{ev, gm} - v_0 + i \Gamma_{ev}} +$$

$$+ \frac{1}{h^2 c^2} \sum_{s \neq e} [\mu_p]_{ge}^0 [\mu_\sigma]_{sg}^0 \frac{h_{es}^k}{\Delta v_{es}} \sum_v \frac{\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | Q_k | m_g \rangle}{v_{eg, gm} - v_0 + i \Gamma_{ev}}. \quad (\text{eq.67})$$

h e c representam a constante de Planck e a velocidade da luz no vácuo; $[\mu_p]_{ge}$ é o pésimo elemento da matriz momento de transição do estado excitado "e" para o estado fundamental; $\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle$ é o fator de Franck-Condon representado pelo produto das integrais de recobrimento vibracional entre os estados vibracionais "n e v" e "v e m" dos estados eletrônicos virtual e fundamental; $v_{ev, gm}$ é o número de onda da transição do estado vibracional "m" do estado fundamental para o estado vibracional "v" do estado excitado, v_0 é o número de onda da radiação monocromática de excitação; $i\Gamma_{ev}$ é um fator de amortecimento (damping); $h_{se}^k/\Delta v_{se}$ é a razão entre a integral de acoplamento vibrônico e a diferença de energia entre os estados excitados "e" e "s", que indica a intensidade do acoplamento vibrônico entre esses dois estados excitados; e $\langle n_g | Q_k | v_e \rangle$ representa as integrais da matriz momento de transição vibracional.

Analisando-se o denominador das integrais de recobrimento dos modos vibracionais no estado eletrônico fundamental e no estado virtual, pode-se compreender porque a intensidade do espalhamento Raman aumenta quando a frequência do laser se aproxima de um estado eletrônico estacionário. Observe que nesse caso o termo $v_{ev, gm} - v_0$ tende a zero; e se tornaria igual a zero quando $v_{ev, gm} = v_0$ se não existisse o fator de amortecimento $i\Gamma_{ev}$. Esse fator está relacionado com o tempo de vida do estado virtual. No caso do Raman convencional o tempo de vida desse estado é extremamente

curto e o valor do fator de amortecimento pode ser desprezado frente aos demais termos do denominador. No entanto, no caso do Rr o tempo de vida do estado virtual se torna maior, enquanto que a diferença entre as frequências de excitação e da transição eletrônica tende a zero. Portanto, o fator de amortecimento se torna um parâmetro muito importante na definição da intensidade do espalhamento Raman ressonante.

Para que a intensidade do espalhamento Rr seja diferente de zero, pelo menos um dos termos da matriz polarizabilidade de transição deve ser diferente de zero. Em geral, o espectro é dominado por bandas cujos modos vibracionais são intensificados pelo mecanismo A. O momento de transição de dipolo elétrico, $[\mu_p]_{ge}^0$ e $[\mu_\sigma]_{eg}^0$, devem ser diferentes de zero, ou seja a transição eletrônica para o estado excitado considerado deve ser totalmente permitida e pelo menos um dos produtos das integrais de recobrimento vibracional (fator de Franck-Condon), $\langle n_g/v_e \rangle \langle v_g/m_g \rangle$, deve ser não nulo. Essa condição de não ortogonalidade é satisfeita quando ocorre uma alteração nas constantes de força dos modos vibracionais, e/ou existe um deslocamento da posição do mínimo da curva de energia potencial do estado eletrônico excitado com relação ao do estado fundamental. Geralmente, as constantes de força das ligações no estado excitado são menores que aquelas no estado fundamental, pois o elétron é promovido para um orbital anti-ligante. Considerando-se que a simetria da molécula se mantém constante durante o processo, somente os modos totalmente simétricos fazem com que o termo vibracional seja diferente de zero. Caso a simetria do estado eletrônico excitado seja diferente daquele do estado fundamental, os modos intensificados serão aqueles que pertencem às operações comuns aos dois grupos de ponto.

Quando não houver intensificação pelo mecanismo A, pode ocorrer a intensificação pelo mecanismo B (Herzberg-Teller). Nesse caso é necessário a presença de pelo menos mais um estado excitado para o qual a transição eletrônica seja permitida por momento de dipolo. A intensificação por este mecanismo é bem menor que pelo mecanismo A, pois envolve o acoplamento vibrônico entre os dois estados eletrônicos excitados. Os modos intensificados serão aqueles cujas representações irredutíveis estiverem contidas no produto direto entre as simetrias dos estados excitados, $\Gamma_e \otimes \Gamma_s$. Assim, o mecanismo B pode tornar ativo modos não totalmente simétricos.

A espectroscopia Rr é bastante conveniente pois é uma técnica seletiva, que apenas intensifica os modos vibracionais associados às partes da molécula envolvidas na transição eletrônica. Assim, ela se torna um instrumento adequado para estudar compostos que apresentam mais do que um cromóforo em sua estrutura, pois permite analisar seletivamente os modos vibracionais associados a cada um deles. Nessa tese apenas os complexos $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$ e $[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$, no estado sólido, foram caracterizados por meio desta técnica. Contudo, os resultados deste estudo podem ser utilizados para prever o comportamento Rr dos demais derivados. Também, foi realizado a caracterização do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPyP}(\text{Ru}^{\text{II}}\text{edta})_4]$ em solução aquosa.

Os modos intensificados quando a amostra é excitada na região da banda Soret, em geral, estão associados aos modos vibracionais totalmente simétricos (A_{1g}) regidos pelo fator de Franck-Condon¹²⁵ (tipo A de Albrecht). A excitação nas bandas Q provoca a intensificação dos modos Rr governados pelo mecanismo de Herzberg-Teller (tipo B). Este mecanismo intensifica os modos A_{2g} , B_{1g} e B_{2g} , enquanto que os modos totalmente simétricos não são tão intensificados, exceto no caso das meso-tetra(fenil)porfirinas substituídas. Da mesma forma, os modos vibracionais dos grupos piridina da meso-

tetra(piridil)porfirina, também, podem ser intensificados devido ao acoplamento eletrônico ou vibrônico do núcleo porfirínico com os quatro substituintes piridina, no estado excitado¹²⁶. Spiro e colaboradores¹²⁷⁻¹²⁸ fizeram um estudo detalhado dos espectros Raman ressonante do NiP, NiTPP e NiOEP, baseado na análise de coordenadas normais pelo método das matrizes GF e modelagem molecular pelo método dos campos de força de valência. Na figura 29 são ilustrados os modos esqueléticos no plano e fora do plano utilizados na análise.

Fig.29 Ilustração das coordenadas locais usados por Spiro e colaboradores, na classificação dos modos esqueléticos da porfirina.

V.a- $[M-TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4](TFMS)_4$

Os estudos Rr das porfirinas polinucleares modificadas com grupos $[Ru(bipy)_2Cl]^+$ foram realizados comparando-se com os espectros do $[Ru(bipy)_2(py)Cl]PF_6$ (fig.30), de metaloporfirinas¹²⁹ similares e do complexo $[Ru(bipy)_2(violurato)]PF_6$, da literatura¹³⁰. O espectro Rr da zinco porfirina polinuclear, em vários comprimentos de onda de excitação são mostrados na figura 31. Comparando-se o espectro em 514,5 nm com aqueles do complexo $[Ru(bipy)_2(py)Cl]PF_6$, nota-se que são semelhantes. Logo, neste comprimento de onda, ou seja, afastado das bandas de absorção da zinco porfirina e em ressonância com a banda MLCT dos complexos de rutênio periféricos, os modos desse cromóforo são muito mais intensificados que os modos vibracionais da porfirina. Contudo, a medida que o comprimento de onda de excitação se aproxima da banda Soret, percebe-se nitidamente que as bandas em 1609, 1557 e 1004 cm^{-1} se intensificam. E, quando o comprimento de onda de excitação se torna igual a 457,9 nm aparecem bandas intensas em 1352, 1252, 1217, 1004 e um conjunto de bandas em torno de 390 cm^{-1} , características da porfirina (fig.31). Os perfis de excitação para os diversos modos vibracionais seguem três tendências (fig.32). As bandas em 1352, 1252 e 1217 cm^{-1} acompanham o perfil do espectro eletrônico apenas da zinco porfirina e, portanto, podem ser atribuídos aos modos vibracionais totalmente simétricos, predominantemente associados ao anel porfirínico (fig.32B). Por sua vez as bandas em 1491 e 1320 cm^{-1} acompanham de perto o perfil de excitação (fig.32D) do $[Ru(bipy)_2(py)Cl]PF_6$ (compare as intensidades relativas na figura 30). Logo, estes podem ser atribuídos aos modos totalmente simétricos dos complexos de rutênio periféricos. Por outro lado, os perfis de excitação das bandas em 1609 e 1557 cm^{-1} são coerentes com a participação de modos vibracionais de ambos os cromóforos (fig.32C). Isso não implica necessariamente que exista um acoplamento eletrônico entre os dois cromóforos. Na realidade, tanto a porfirina quanto os complexos $[Ru(bipy)_2Cl(pyP)]^+$ apresentam bandas muito próximas daqueles números de onda, gerando perfis de excitação Raman que representam a somatória da contribuição de ambos os cromóforos.

A porfirina é um bom espalhador e a banda Soret possui uma absorvidade molar muito maior que a da banda MLCT dos complexos de rutênio periféricos. Assim, as bandas menos intensas devido a estes últimos devem estar encobertas pelas bandas da porfirina, quando se excita com laser de 457,9 nm. O inverso é verdadeiro quando se excita em 488 ou 514,5 nm. O $[NiTPyP\{Ru^{II}(bipy)_2Cl\}_4]$, diluído em KNO_3 ou na forma de um filme sobre carbono vítreo (fig.33), apresenta comportamento similar ao do derivado de zinco.

Na tabela IV foram listados os números de onda das bandas Rr e as respectivas atribuições tentativa, obtidas por comparação com as atribuições dos espectros Rr do $[ZnTMPyP]^{4+}$ ¹²⁹ e do complexo $[Ru(bipy)_2(violurato)]$ ¹³⁰, previamente estudados.

Tabela IV: Números de onda das bandas Rr dos $[M\text{-TPyP}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$, onde $M=\text{Zn}^{2+}$ ou Ni^{2+} , e de compostos correlatos, com as respectivas atribuições tentativa.

$[\text{ZnTPyP}]^{\text{a}}$	$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{L}]^{\text{b}}$	$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{py})\text{Cl}]^{\text{c}}$	$[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{\text{c}}$	$[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{\text{c}}$	Atribuição Tentativa
1641 s	1600 s	1603 m	1601 vs	1609 vs	$\nu(\text{bipy})+\delta(\text{py})$
1554 s	1558 s	1559 s	1552 s	1557 vs	$\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\beta)+\nu(\text{bipy})$
	1487 vs	1485 vs	1481 vs	1491 s	$\nu(\text{bipy})+\delta(\text{bipy})$
1455 vw				1455 w	$\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta)$
		1358 vw	1369 w	1358 w	
1353 s			1354 vw	1352 vs	$\nu(\text{C}_\alpha\text{-N})$
		1342 vw	1340 m	1348 w	
	1319 s	1317 s	1315 m	1321 m	$\nu(\text{bipy})+\delta(\text{bipy})$
	1274 m	1272 w	1267 w	1273 vw	$\nu(\text{bipy})$
1253 s			1243 w	1252 s	$\nu(\text{C}_m\text{-py})$
1219 s			1209 m	1217 s	$\nu(\text{py})$
1190 m					$\delta(\text{py})$
	1170 w	1172 m	1167 w	1173 w	$\delta(\text{bipy})$
1094 w			1084 vw	1090 w	$\delta(\text{C}_\beta\text{-H})$
	1064		1070 w	1084 vw	$\delta(\text{bipy})+\nu(\text{bipy})$
	1027	1025 w	1020 m	1024 s	$\nu(\text{bipy})+\nu(\text{py})$
1003 m			1006 w	1004 s	$\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta)$
904 w				901 vw	$\delta(\text{porf})$
669 vw	662 w	667 m	664 m	669 m	$\nu(\text{bipy})+\delta(\text{py})$
			404 m	447 vw	
				409 m	
380 w				389 s	$\delta(\text{porf})$
	371 w	376 w	373 vw	378 vw	$\nu(\text{bipy})$
		350 vw		371 m	
			313 w	320 m	$\delta(\text{porf})$
			253 vw	269 w	$\delta(\text{porf})$
				230 m	$\nu(\text{M-N})$

a) em solução aquosa¹²⁹, b) sólido diluído em Na_2SO_4 . Somente os modos das bipyridinas¹³⁰ foram tabelados, L=violurato, c) sólido diluído em KNO_3 . vs=muito forte, s=forte, m=médio, w=fraco e vw=muito fraco.

Fig.30: Espectros Rr do $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{py})](\text{PF}_6)$ sólido, diluído em KNO_3 , obtidos em vários comprimentos de onda de excitação. Os asteriscos indicam as bandas do NO_3^- e as bandas de plasma.

Fig.31: Espectros Rr do $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$ sólido, diluído em KNO_3 , obtidos em vários comprimentos de onda de excitação. Os asteriscos indicam as bandas do NO_3^- e as bandas de plasma.

Fig.32: (A) Espectro eletrônico do $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$ sólido e (B-D) perfis de excitação Rr. As intensidades foram normalizadas com relação à banda do NO_3^- (padrão interno), em 1052 cm^{-1} .

Fig.33: Espectros Rr do $[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$ diluído em KNO_3 e na forma de um filme sobre placa de carbono vítreo, $\lambda_{\text{exc}} = 457,9$ e $514,5 \text{ nm}$.

V.b- $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPyP}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})\}_4]$

O complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPyP}(\text{Ru}^{\text{II}}\text{edta})_4]^{8-}$ é constituído por dois cromóforos: a ferro porfirina e os complexos de rutênio periféricos. Assim, o espectro Rr do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{isonic})]^{2-}$, um complexo similar àquele presente na porfirina polinuclear, foi obtido excitando-se diretamente na banda MLCT (fig.34A), como um padrão de comparação¹³¹. Pode-se observar no espectro Rr (fig.34B) a presença de bandas muito bem resolvidas em 1589, 1202, 1141 e 1008 cm^{-1} , associadas aos modos vibracionais totalmente simétricos do anel piridínico.

Fig.34: (A) Espectro eletrônico do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{isonic})]^{2-}$; (B) e seu respectivo espectro Rr em solução de Na_2SO_4 0,2 M, $\lambda_{\text{exc}} = 457,9$ nm. (* banda do sulfato)

Os espectros Rr do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPyP}(\text{Ru}^{\text{II}}\text{edta})_4]^{8-}$, obtidos excitando-se em diferentes comprimentos de onda, na faixa de 450 a 650 nm, são mostrados na figura 35. As bandas encontradas em 1609, 1248, 1212 e 1027 cm^{-1} foram atribuídas aos modos vibracionais da piridina, baseado nas atribuições anteriormente propostas, por Nakamoto e colaboradores¹²⁹, para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TMPyP}]^{5+}$ e comparando-se com as bandas encontradas no espectro do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{isonic})]^{2-}$. As demais bandas seguem o perfil característico de modos localizados no núcleo porfirínico (tabela V).

De acordo com a literatura¹³²⁻¹³⁵, os modos de estiramento simétrico $\nu(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta)$, $\nu(\text{C}_\alpha-\text{N})$ e os modos de deformação do núcleo porfirínico são sensíveis aos estados de oxidação e de spin do íon ferro. Geralmente, estes modos são encontrados entre 1355-

1369, 1560-1572 e 380-384 cm^{-1} , respectivamente, no caso do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}]$ de baixo spin; enquanto que nos complexos de alto spin são encontradas entre 1341-1344, 1542-1554 e 372-376 cm^{-1} . No caso do $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPyP}(\text{Ru}^{\text{II}}\text{edta})_4]^{8-}$ tais modos se encontram, respectivamente, em 1357, 1552 e 390 cm^{-1} . Estes dados são coerente com um complexo de $\text{Fe}(\text{II})$ de baixo spin, apesar dos ligantes axiais (provavelmente água) serem de campo fraco. Em contraste, no caso do $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}]$ e $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMPyP}]$ o íon ferro encontra-se no estado de alto spin, sugerindo que a forte interação π entre o íon Ru^{II} e a piridina aumenta a força do campo ligante da porfirina, provocando o emparelhamento dos elétrons.

Tabela V: Números de onda das bandas Rr do $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPyP}(\text{Ru}^{\text{II}}\text{edta})_4]^{8-}$ e espécies análogas.

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{TMPyP}^{129}$	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{TMPyP}^{132}$	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{isonic})$	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPyP}(\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})_4)$	Atribuição Tentativa
1641 m, p	1647 s	1589 vs	1609 s	$\nu(\text{py})$
1554 m, p	1547 vs		1552 s	$\nu(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta)$
1518 vw, p		1480 vw	1530 vw	$\nu(\text{py})$
1495 s, dp			1498 w	$\nu(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta)$
1448 s, p	1433 m		1450 vw	$\nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$
1361 s, p	1345 m		1357 s	$\nu(\text{C}_\alpha-\text{N})$
1292 s, dp				$\nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$
1277 m, dp			1270 m	$\nu(\text{C}_\alpha-\text{N})$
1254 w, p	1252 m		1248 m	$\nu(\text{C}_m-\text{py})$
1220 m, p	1221 vs	1202 s	1212 s	$\nu(\text{py})$
1190 m, p	1194 s	1141 w		$\nu(\text{py})$
1104 m, dp				$\nu(\text{C}_\beta-\text{H})$
1098 m, p	1097 w		1090 w	$\delta(\text{C}_\beta-\text{H})$
1056 vw, p	1057 vw		1062 w	$\delta(\text{C}-\text{H})\text{py}$
1022 m, dp		1008 m	1027 s	$\nu(\text{py})$
1010 w, p	1002 m		1000 s	$\nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_m)$
905 w, p			900 vw	$\delta(\text{porf})$
886 w, dp				$\delta(\text{porf})$
823 m, dp			813 s	
793 w, p	795 m			$\nu(\text{C}-\text{C}) \text{ py}$
664 vw, p	664 w		668 w	
			485 s	$\delta(\text{porf})$
			435 s	$\delta(\text{porf})$
395 w, p	372 s		390 vs	$\delta(\text{porf})$
			324 m	$\delta(\text{porf})$
240 w, p				$\delta(\text{porf})$

vs= muito forte, s=forte, m= médio, w=fraco, vw=muito fraco, p=polarizado e dp=depolarizado.

Fig.35: Espectros Rr do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPyP}(\text{Ru}^{\text{II}}\text{edta})_4]^{8-}$ em Na_2SO_4 0,2 M, usando vários comprimentos de onda de excitação, na faixa de 450 a 650 nm. (* banda do sulfato)

Fig.36: (A) Espectro eletrônico deconvolvido do $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPyP}(\text{Ru}^{\text{II}}\text{edta})_4]^{8-}$ e perfis de excitação Rr para os modos vibracionais da piridina (B) e do núcleo porfirínico (C).

Um exame das intensidades Rr em função do comprimento de onda de excitação¹³¹, permite identificar dois padrões de perfis de excitação. Na figura 36C são mostrados os perfis de excitação das bandas em 1357, 1552 e 1498 cm⁻¹, características dos modos vibracionais do núcleo porfirínico, nos quais se observam uma menor intensificação na região de 480 nm. Contudo, os perfis das bandas em 1609, 1248, 1212 e 1027 cm⁻¹, associados aos modos da piridina (fig.36B) apresentam uma intensificação na região da banda MLCT, e os perfis de excitação Rr acompanham os contornos do espectro eletrônico (fig.36A). Estas observações são coerentes com a presença de dois cromóforos na espécie [Fe^{II}TPyP(Ru^{II}edta)₄]⁸⁻: um localizado no núcleo porfirínico e outro nos grupos [Ru^{II}(edta)(pyP)]²⁻ periféricos.

V.c- Sumário

Os espectros eletrônicos das porfirinas polinucleares são semelhantes à combinação dos espectros dos complexos de rutênio periféricos e do grupo porfirínico central. O [H₄TPyP{Ru(bipy)₂Cl}₄] é uma exceção, exibindo uma nova e intensa banda em 706 nm, e cuja natureza será elucidada na seção de espectroeletróquímica. A associação direta existente entre a intensidade da nova banda com o grau de protonação do anel porfirínico (pK_a=2,0), acompanhado monitorando-se o deslocamento da banda Soret, exclui a possibilidade daquela ser devido à presença de impurezas.

Os perfis de excitação Rr apresentaram padrões coerentes com a intensificação de modos do grupo porfirínico e dos complexos de rutênio periféricos. Particularmente nos derivados de Ru(bipy)₂Cl⁺, foi possível distinguir os modos intensificados pela transição de transferência de carga dos íons rutênio(II) para os ligantes 2,2'-bipiridinas e piridinas ponte, além dos modos intensificados pela banda Soret.

VI- VOLTAMETRIA CÍCLICA

A caracterização dos complexos $[M\text{-TPyP}(\text{Ruedta})_4]$, onde M pode ser Fe^{3+} ou Co^{3+} foi realizada em meio aquoso e será apresentada inicialmente. Os estudos voltamétricos dos $[M\text{-TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$, onde M pode ser Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Zn^{2+} ou 2H^+ , foram realizados em DMF, acetonitrila ou água. O estudo mais completo foi realizado com o derivado da porfirina base-livre e da níquel porfirina. Estes sistemas serão abordados em detalhes e, em seguida, serão apresentados os resultados experimentais e a discussão concernentes aos demais sistemas.

VI.a- $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]$ e $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]$

Os voltamogramas cíclicos da ferro⁶⁸ e cobalto meso-tetra(piridil)porfirinas com quatro grupos $[\text{Ruedta}]^-$ coordenados, são mostrados nas figuras 37 e 38, respectivamente. Ambos apresentam um par reversível de ondas em $E_{1/2} = -0,01$ V, devido ao excesso de $[\text{Ruedta}(\text{H}_2\text{O})]^-$ adicionado para suprimir a dissociação do complexo. O pH do meio também foi controlado, pela adição de tampão acetato (pH~5), de tal forma a garantir a presença da espécie mais reativa^{28,137-137}, $[\text{Ruedta}(\text{H}_2\text{O})]^-$.

Além da onda devido ao excesso de $[\text{Ruedta}(\text{H}_2\text{O})]^-$, é possível verificar a existência de outro par de ondas em $E_{1/2} = 0,11$ e $0,08$ V, respectivamente, no caso dos derivados de ferro e de cobalto. Estes foram atribuídos aos processos envolvendo os quatro grupos $[\text{Ruedta}(\text{pyP})]^-$ presentes na estrutura da porfirina polinuclear, em analogia ao comportamento eletroquímico do $[\text{Ruedta}(\text{py})]^-$. Comparando-se os voltamogramas da figura 38, pode-se notar que as ondas devido ao par $[\text{Ru}^{\text{III/II}}\text{edta}(\text{pyP})]^-$ se intensificam um pouco, quando o potencial é mantido em $-0,3$ V antes de se iniciar a varredura no sentido anódico. Este é um indicativo de que a concentração de $[\text{Ruedta}(\text{H}_2\text{O})]^-$ está sendo insuficiente para garantir a coordenação de quatro grupos $[\text{Ruedta}]^-$ por molécula de CoTPyP . Além disso, denota que a constante de formação do complexo polinuclear é maior quando o complexo de rutênio está na forma reduzida, ou seja, rutênio(II).

Na estrutura dessas porfirinas polinucleares existe um outro sítio eletroquimicamente ativo além dos complexos de rutênio periféricos: os íons ferro ou cobalto coordenados à porfirina (par $\text{M}^{3+/2+}$). No entanto, em ambos os casos não é possível localizar as ondas correspondentes a tal reação, diretamente nos voltamogramas, seja por estarem encobertas pelas ondas dos complexos de $[\text{Ruedta}]^-$, seja pelo fato dos processos eletroquímicos ocorrerem muito lentamente no caso específico destes complexos.

Fig. 37: À esquerda, voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]^{3-}$ 1,6 mM, em tampão acetato 0,05 M, pH=4,5, $[\text{NaTFA}]=0,25$ M. A) Varredura inicial de potenciais no sentido catódico e B) no sentido anódico

Fig. 38: À direita, voltamogramas cíclicos do $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]^{3-}$ 1,7 mM, tampão acetato 0,05 M, pH=5,0, $[\text{NaTFA}]=0,25$ M. A) Varredura inicial de potenciais no sentido anódico e B) no sentido catódico.

VI.b- [M-TPyP{Ru(bipy)₂Cl}₄]

VI.b.1- [H₂TPyP{Ru(bipy)₂Cl}₄]⁴⁺

VI.b.1.1- Em DMF

Na figura 39, são mostrados os voltamogramas cíclicos da porfirina polinuclear⁸¹, na forma de sal de PF₆⁻, na faixa de -1,2 a 1,2 V, em DMF, TEAPF₆ 0,10 M. Nota-se a presença de três pares de onda com $E_{1/2}$ =0,92, -0,68 e -0,93 V, cujas relações de correntes de pico são aproximadamente iguais a 4:1:1. Observa-se um aumento da reversibilidade das ondas com E_{pc} = -0,68 e -0,93 V, com o aumento da velocidade de varredura, indicando claramente que existe alguma reação química acoplada ao processo eletroquímico. Comparando-se os potenciais redox e o comportamento eletroquímico de complexos de rutênio análogos aos existentes nessas porfirinas polinucleares, por exemplo [Ru(bipy)₂Cl(py)]¹³⁸ ($E_{1/2}$ =1,02 V), pode-se atribuir a onda reversível com $E_{1/2}$ =0,92 V ao par [Ru^{III/II}(bipy)₂Cl(pyP)]^{2+/+}. Poderia se supor, a princípio, que os dois pares de onda na região negativa fossem devido à redução dos ligantes bipyridina dos complexos de rutênio periféricos. Contudo, se essa hipótese fosse verdadeira a intensidade das duas ondas deveria ser igual ao do par Ru^{III/II}, visto que a interação entre tais sítios é fraca e o potencial redox nos quatro sítios equivalentes, seria definido quase que exclusivamente pela equação de Nernst⁵²⁻⁵³. Portanto, pode-se supor que as duas ondas na região negativa são devido às reduções sucessivas, monoelétrônicas, do anel porfirínico. Esta atribuição pode ser reforçada comparando-se os VC's da porfirina polinuclear com a do [H₂TPyP]⁴⁺ (fig. 40), que apresenta um par de ondas com $E_{1/2}$ = -0,42 V e uma onda irreversível e larga com E_{pc} ≅ -0,76 V. Neste caso, ocorre a transferência de dois elétrons em cada processo eletroquímico, segundo Kadish e colaboradores¹³⁹.

Os voltamogramas cíclicos (fig.41) do complexo na forma do sal de TFMS, em DMF, TEAPF₆ 0,10 M, apresentam várias ondas na faixa de -1,5 a 1,2 V. Começando em 0,00 V e varrendo no sentido anódico aparece um par de ondas intensa e reversível com $E_{1/2}$ = 0,92 V, atribuído ao par [Ru^{III/II}(bipy)Cl(pyP)]^{2+/+}. Continuando a varredura, agora no sentido catódico, pode-se observar ondas com $E_{1/2}$ = -0,68 e -1,35 V, além de ondas com E_{pc} = -0,95, -1,06 e -1,23 e E_{pa} = -0,96 V, como mostrado na figura 41A. A onda com $E_{1/2}$ = -0,68 V pode ser atribuído à primeira redução do anel porfirínico e a onda em -1,35 V à redução de um ligante bipyridina, de cada complexo de rutênio periférico. Esta asserção é fundamentada no valor do potencial, muito próximo dos valores encontrados para aquela reação em complexos análogos³⁹, e também em função da intensidade de corrente, o qual permite inferir que a reação redox envolve um sítio eletroquimicamente ativo presente em número equivalente ao número de íons rutênio no complexo. A reação de oxidação observada em E_{pa} = -0,96 V deve ser correspondente à onda anódica da segunda redução do anel porfirínico, que por sua vez pode estar sendo influenciada pela adsorção do produto de redução. Da mesma maneira, supõe-se que a onda em -1,23 V seja o pré-pico de adsorção do complexo com uma bipyridina reduzida, em cada complexo de rutênio periférico.

Fig.39: Voltamogramas cíclicos do $[\text{H}_2\text{TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{PF}_6)_4$ $1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$, em DMF, TEAPF_6 $0,10 \text{ M}$, eletrodo de platina.

Se o sentido inicial de varredura for invertido ou se forem comparados os voltamogramas sucessivos à velocidades de varredura superiores a 50 mV/s, observa-se um padrão semelhante ao anteriormente descrito, mas aparecem novas ondas de oxidação na faixa de 0,2 a 0,8 V, irreversíveis (fig. 41B). Contudo, estas bandas desaparecem quando a velocidade de varredura é igual ou inferior a 50 mV/s, demonstrando que as espécies reduzidas que estão sendo reoxidadas nesta faixa de potencial, possuem tempo de vida relativamente curtos. Estas espécies, aparentemente, são formadas quando o anel porfirínico é reduzido, como pode-se observar na figura 39.

Fig.40: Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,5 \times 10^{-3}$ M de $[H_2TMPyP](PF_6)_4$, em DMF, $TEAPF_6$ 0,10 M, eletrodo de platina.

Fig. 41: Voltamogramas cíclicos de uma solução $8,9 \times 10^{-4}$ M de $[H_2TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4](TFMS)_4$, em DMF, $TEAPF_6$ 0,10 M, eletrodo de platina. A) Varredura inicial de potenciais no sentido anódico e B) no sentido catódico.

VI.b.1.2- Em Acetonitrila

O comportamento eletroquímico do complexo polinuclear em acetonitrila é diferente daquele observado em DMF. Em potenciais positivos, aparece uma onda irreversível, muito bem definida, em $E_{pa} = 1,65$ V, cuja intensidade é cerca de duas vezes maior que a das ondas de redução do anel porfirínico, que aparecem em $E_{pc} = -0,69$ e $-0,93$ V (fig. 42A). Quando se varre os potenciais até $-1,50$ V, estas duas ondas se tornam totalmente irreversíveis. No entanto, quando se interrompe a varredura no sentido negativo em $-1,10$ V, aparecem as ondas de reoxidação. O formato da onda anódica, em $E_{pa} = -0,56$ V, indica que a espécie reduzida estava adsorvida no eletrodo, dessorvendo-se após a reoxidação (fig. 42C). Uma evidência mais clara da adsorção do complexo contendo a porfirina monoradical ânion pode ser observada na figura 42B. Na primeira varredura o voltamograma apresenta um perfil semelhante ao dos voltamogramas mostrados na figura 42A. Porém, na segunda varredura aparece uma onda fina e irreversível, em $E_{pa} = 0,78$ V, que se desloca para potenciais mais positivos e se estabiliza em $0,84$ V, após cerca de 5 varreduras sucessivas. Observa-se também um aumento significativo da onda anódica atribuída aos complexos de rutênio periféricos, e um pequeno aumento da onda de redução dos mesmos. O deslocamento da nova onda anódica deve estar ocorrendo em consequência de uma acomodação das moléculas adsorvidas no eletrodo. Estes são reoxidados em torno de $0,8$ V, concomitantemente com os rutênios periféricos, regenerando o complexo de partida.

VI.b.1.3- Em Meio Aquoso

Os voltamogramas cíclicos do complexo em HCl $0,12$ M, KCl $0,10$ M, apresentam um par de ondas reversíveis, $E_{1/2} = 0,93$ V (fig.43), atribuído aos complexos de rutênio periféricos. De acordo com Davies e Mullins¹⁴⁰, o íon cloreto nos complexos $[Ru^{II}(bipy)_2L(Cl)]$ é lábil, podendo ser substituído por solventes coordenantes como a água. No entanto, a similaridade entre os voltamogramas obtidos em solução aquosa e em DMF, evidencia a ausência desse tipo de reação na porfirina polinuclear. Segundo Lever¹⁴¹, a substituição do íon cloreto por água, deveria deslocar o potencial para valores mais positivos, em $0,28$ V. Além daquela onda, pode-se observar nos voltamogramas uma onda catódica larga, em torno de $0,0$ V, e uma onda de reoxidação fina, em torno de $0,1$ V, indicativo de um processo de oxidação/dessorção. Este par de ondas pode ser facilmente atribuído comparando-se com o primeiro potencial redox do H_2TPyP . Em condições similares, o $[H_6TPyP]^{6+}$ apresenta um par de ondas reversíveis com $E_{1/2} = 0,14$ V, ou seja, deslocado anodicamente cerca de $0,7$ V em relação ao primeiro potencial de redução da porfirina não protonada. Logo, o referido par de ondas pode ser atribuído às reações redox envolvendo o anel porfirínico.

Fig. 42: $[H_2TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4](TFMS)_4$ $1,1 \times 10^{-3}$ M, em acetonitrila, $[TEAClO_4] = 0,10$ M, eletrodo de platina. A) Voltamogramas cíclicos na faixa de -1,5 a 1,7 V, B) voltamogramas sucessivos a 100 mV/s, na faixa de potenciais abrangida em A, sendo a varredura inicial no sentido anódico e C) voltamogramas cíclicos na faixa de -1,0 a 1,7 V.

Fig. 43: $[H_2TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]Cl_4$ $6,4 \times 10^{-4} \text{ M}$, em HCl $0,12 \text{ M}$, KCl $0,10 \text{ M}$, eletrodo de carbono vítreo. A) Voltamograma cíclico a 20 mV/s , na faixa de $-0,18$ a $1,12 \text{ V}$, sendo o potencial inicial igual a $1,12$ e B) voltamogramas cíclicos sucessivos a 50 mV/s , na mesma faixa de potenciais de A, começando de $-0,18 \text{ V}$.

VI.b.2- [NiTPyP{Ru(bipy)₂Cl}₄]

VI.b.2.1- Em DMF

O voltamograma cíclico de uma solução 1,1 mM do sal na forma de TFMS, em DMF/TEAClO₄ 0,10 M, na faixa de -1,6 a 1,2 V (fig. 44A), apresenta três pares de ondas reversíveis com $E_{1/2}$ =0,92, -0,80, -0,97 (obedecem à equação de Randles-Sevcik) e um quarto em torno de -1,31 V. Esse último par se encontra mal definido devido à adsorção da espécie reduzida, como é evidenciada pelo aparecimento de uma onda de redução com aspecto característico, em E_{pc} =-1,54 V, extremamente fina, e da onda de reoxidação em E_{pa} =-1,26 V, com formato de sino.

A onda em 0,92 V pode ser atribuída ao par $[Ru^{III/II}(bipy)_2Cl(pyP)]^{2+/+}$ por comparação com o comportamento voltamétrico de complexos similares, por exemplo, $[Ru(bipy)_2Cl(py)]^+$, cujo potencial redox é igual a 1,02 V. Assim, apesar de existirem quatro complexos de rutênio eletroquimicamente ativos na molécula apenas uma onda reversível é observada nos voltamogramas. Esse tipo de comportamento é característico de sítios redox homólogos independentes, ou que apresentam uma pequena interação entre si. Nesses casos o potencial de cada sítio é definido quase que exclusivamente por fatores estatísticos e pela equação de Nernst, como demonstrado por Anson, Bard e colaboradores⁵², levando ao aparecimento de uma única onda cuja corrente de pico é proporcional à concentração e ao número de sítios equivalentes.

As duas ondas reversíveis que aparecem em -0,80 e -0,97 V possuem aproximadamente a mesma intensidade e poderiam estar associados à redução dos ligantes bipyridina dos complexos de rutênio periféricos. No entanto, aqueles potenciais estão muito deslocados anodicamente em relação àqueles encontrados em complexos análogos¹³⁸ (-1,28 e -1,48 V no complexo $[Ru(bipy)_2Cl(py)]^+$). Além disso, as intensidades de corrente destas ondas guardam uma proporção de cerca de 1:4, em relação ao do par $Ru^{III/II}$. Isso é um indicativo de que essas reações redox estão ocorrendo em sítios eletroquimicamente ativos, que não apresentam mais que um sítio equivalente por molécula. Este não é o caso do ligante bipyridina, encontrado nos quatro complexos de rutênio periféricos. Logo, pode-se supor que tais reações redox estão localizadas na níquel porfirina. Esta atribuição pode ser reforçada comparando-se o comportamento voltamétrico da níquel porfirina modificada com $[Ru(bipy)_2Cl]^+$ e o comportamento de outras níquel porfirinas. Savéant e colaboradores²² demonstraram que estas podem ser reduzidas reversivelmente, em torno de -1,1 e -1,7 V, formando a porfirina mono e di-ânion, respectivamente, em DMF.

Kadish e colaboradores¹⁴² demonstraram que no caso do $[NiTPyP]^{4+}$, o complexo monomérico existe em equilíbrio com seu dímero, apesar da repulsão eletrostática relativamente intensa, gerando um perfil de quatro ondas quando a velocidade de varredura foi elevada. A formação do dímero, também, foi acompanhada por alterações no espectro eletrônico, principalmente na região da banda Soret. Contudo, apenas duas ondas puderam ser observadas nos voltamogramas da $[NiTPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]^{4+}$ e o espectro permaneceu inalterado na faixa de concentração de 10^{-4} a 10^{-7} M. Além disso, os voltamogramas mantiveram a mesma relação entre as corrente de pico das duas ondas de redução da níquel porfirina, na faixa de 10 a 200 mV/s, indicando a ausência da espécie dimérica.

Fig. 44: Voltamogramas cíclicos, em DMF, de uma solução de $[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$, (A) $1,1 \times 10^{-3}$ M, e (B) $1,2 \times 10^{-3}$ M, na presença de $1,62 \times 10^{-2}$ M de CH_3I . Eletrodo de platina, TEAClO_4 0,10 M.

As níquel porfirinas tem sido alvo de muita controvérsia^{22,142-146} devido à necessidade de se definir a natureza da espécie reduzida: seria ela uma porfirina π -radical ânion ou uma Ni(I) porfirina? Na realidade não existem regras para se prever se o elétron vai estar preferencialmente localizado no anel porfirínico ou no íon níquel. Contudo, tem sido observado uma tendência de aumento no caráter radicalar quanto mais positivo for o potencial da primeira redução. Kadish e colaboradores¹⁴⁴⁻¹⁴⁵ tem utilizado iodeto de metila como reagente específico para identificar a presença de Ni(I) porfirina. Pode-se verificar na figura 44B, onde são mostrados os voltamogramas cíclicos do $[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$ (1,2 mM) na presença de cerca de 15 vezes de excesso estequiométrico de CH_3I (16,2 mM), que as duas ondas de redução da porfirina se tornaram irreversíveis, havendo uma intensificação da onda de redução em -0,80 V. Esse comportamento é um indicativo de que a porfirina reduzida está atuando como catalisador na reação de redução do iodeto de metila, que na ausência da níquel porfirina ocorre em potenciais inferiores a -1,4 V. Esta atividade catalítica somente é observada quando a espécie reduzida possui algum caráter de Ni(I)^{143,148}. Foi constatado, também, que a atividade catalítica da porfirina polinuclear aumenta consideravelmente a partir de -1,2 V, ou seja, no início da terceira onda de redução.

O par de ondas, em torno de -1,31 V, tem intensidade comparável ao do par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ e, portanto, pode ser atribuído à redução de um dos ligantes bipyridina de cada um dos quatro complexos de rutênio periféricos. Pode-se observar na figura 44A que a onda é bastante reversível, apesar da adsorção da espécie reduzida. No entanto, se a varredura de potenciais for estendida até -1,75 V (fig.45B) aparece mais uma onda de redução em $E_{\text{pc}} = -1,67$ V, com intensidade comparável à anterior. Assim, podemos atribuir, tentativamente, essa onda à redução do segundo ligante bipyridina de cada um dos complexos de rutênio periféricos. Observa-se na figura 45 que essa espécie é muito reativa e todas as ondas que se encontram na região negativa se tornaram irreversíveis.

VI.b.2.2- Em Acetonitrila

Os voltamogramas cíclicos da $[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$ em acetonitrila (fig. 45A) apresentam um perfil muito semelhante ao descrito acima, em DMF. Pode-se observar a onda devido ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$, em $E_{1/2} = 0,93$ V, e uma nova onda irreversível aparece em 1,57 V. Essa onda aparece muito mal definida em DMF e apresenta uma intensidade equivalente à cerca da metade da onda anteriormente mencionada. Logo, pode-se inferir que dois elétrons devem estar envolvidos no processo. Isso não é coerente com a oxidação dos íons Ru^{3+} a Ru^{4+} . Por isso, tal processo redox foi atribuído à oxidação bi-eletrônica do anel porfirínico¹⁴⁹. Porém, a onda em questão é bastante larga e, provavelmente, deve ser composta por duas ondas monoeletrônicas.

A redução da níquel porfirina polimetallada é acompanhada por complicações a nível de eletrodo. Pode-se notar (fig.45A) a presença de um pré-pico de adsorção em -0,80 V, seguido de uma onda larga, provavelmente composta por duas ondas, correspondentes àquelas observadas em DMF. Na varredura anódica, aparece uma onda intensa e fina de oxidação/dessorção, em -0,67 V. O formato da onda e a dependência da intensidade de corrente em função da velocidade de varredura ($i \propto v$) são fortes evidências

Fig. 45: Voltamogramas cíclicos de uma solução de $[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4] (\text{TFMS})_4$, (A) $1,1 \times 10^{-3}$ M em acetonitrila, TEAClO_4 0,10 M, e (B) $8,3 \times 10^{-4}$ M, em DMF, TEAPF_6 0,10 M, eletrodo de platina.

de que a espécie que está sendo reoxidada nesse potencial se encontra adsorvida no eletrodo. Em potenciais mais negativos aparece um par de ondas mais ou menos reversíveis em torno de -1,26 V. Esta onda tem uma intensidade equivalente ao do par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ e, pode ser atribuída à redução de uma bipyridina dos complexos de rutênio periféricos, em analogia ao comportamento observado em DMF.

VI.b.3- $[\text{CuTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$

VI.b.3.1- Em DMF

O comportamento voltamétrico do $[\text{CuTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$ é semelhante ao do complexo análogo de níquel, descrito acima, como mostrado na figura 46. As ondas reversíveis em $E_{1/2}=0,93$ V, -0,79 V e -1,11 V podem ser atribuídas ao par $\text{Ru}^{3+/2+}$ e à duas reduções monoelétrônicas sucessivas da cobre porfirina. Essas duas espécies são bastante estáveis e apresentam um comportamento reversível, a 200 mV/s. Porém, em velocidades de varreduras inferiores torna-se evidente que existe uma reação química acoplada ao processo eletroquímico. A onda larga com $E_{pc}=-1,35$ V, novamente, pode ser atribuído à redução de um dos ligantes bipyridina dos quatro grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{pyP})]^+$ e a onda anódica em $E_{pa}=-1,30$ V à reoxidação dos mesmos. A forma desta última, fina e bastante simétrica, sugere que há complicações a nível de eletrodo e, provavelmente, a espécie reduzida está adsorvida na superfície do mesmo. Quando a varredura inicial é no sentido catódico, uma pequena corrente anódica pode ser observado em torno de -0,02 V. Esta onda torna-se mais intensa à medida que o tempo de permanência em potenciais mais negativos aumenta, estando portanto associada à reoxidação e regeneração do complexo ou de alguma outra espécie reduzida gerada no meio. É importante frisar que os voltamogramas cíclicos registrados sucessivamente se sobrepõem perfeitamente, indicando que o complexo é regenerado após cada ciclo.

VIb.3.2- Em Acetonitrila

O comportamento voltamétrico observado em acetonitrila (fig.47) é semelhante ao observado no caso do derivado de níquel. A onda intensa e reversível característica do par $\text{Ru}^{3+/2+}$ aparece 40 mV deslocada anodicamente, em $E_{1/2}=0,97$ V. Os dois processos de redução envolvendo a cobre porfirina aparecem em $E_{pc}=-0,82$ e -1,08 V e são irreversíveis devido à adsorção dos produtos de redução, como pode ser verificado pela forma da onda de reoxidação em $E_{pa}=-0,72$ V.

Na faixa de potenciais entre 1,2 a 1,7 V foi possível observar as ondas de oxidação do complexo. A primeira onda de oxidação, $E_{1/2}=1,44$ V, é bastante reversível em velocidades de varredura superiores a 200 mV/s. Porém, a espécie gerada pela remoção de dois elétrons da cobre porfirina, reage muito mais rapidamente com o solvente e aparece como uma onda irreversível, em $E_{pa}=1,64$ V.

Fig. 46: Voltamogramas cíclicos de uma solução de $[\text{CuTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$ $1,3 \times 10^{-3}$ M, em DMF, TEAPF_6 0,10 M, eletrodo de platina. A) Varredura inicial de potenciais no sentido anódico e B) no sentido catódico.

Fig.47: Voltamogramas cíclicos de uma solução de $[\text{CuTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$ $8,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, em acetonitrila, TEAClO_4 $0,10 \text{ M}$, eletrodo de platina.

VI.b.4- $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$

VI.b.4.1- Em DMF

Os voltamogramas cíclicos do $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$, em DMF/TEAClO₄ 0,10 M, possuem padrões semelhantes (fig.48) aos dos complexos anteriormente mencionados, nos quais pode-se notar a presença da onda característica dos complexos de rutênio periféricos em $E_{1/2}=0,92$ V. Em potenciais mais positivos, $E_{\text{pa}}=1,50$ V, aparece a onda de oxidação do anel porfirínico. Aparentemente esta reação envolve a transferência de dois elétrons, como se pode inferir a partir da comparação das intensidades de corrente dessa onda com relação a anterior. As duas ondas de redução monoeletrônicas, sucessivas e irreversíveis, que aparecem em $E_{\text{pc}}=-0,97$ e $-1,18$ V, novamente, podem ser tentativamente atribuídas às reduções monoeletrônicas localizadas na metaloporfirina. Ao contrário do complexo de níquel e de cobre, a zinco porfirina reduzida por um e dois elétrons são pouco estáveis; e mesmo quando o sentido de varredura é invertido em $-1,20$ V, as ondas em $-1,18$ e $-0,97$ V não se tornam reversíveis. A seguir, aparecem mais duas ondas de redução, com intensidades comparáveis àquela envolvendo o par $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{TPyP})]^+$, em $E_{\text{pc}}=-1,39$ e $-1,67$ V. A onda em potenciais mais negativos é totalmente irreversível, enquanto que a primeira apresenta uma onda de anódica em $E_{\text{pa}}=-1,31$ V. Essas ondas podem ser atribuídas à redução de um e dois ligantes bipyridina, respectivamente, dos quatro complexos de rutênio periféricos. São observadas na varredura anódica, após a redução, várias ondas mal definidas e irreversíveis em torno de $-0,76$, $-0,30$ e $-0,08$ V. Essas podem ser atribuídas à reoxidação das espécies reduzidas, geradas durante a varredura catódica.

VI.b.4.2- Em Acetonitrila

O complexo não é suficientemente solúvel em acetonitrila para se obter um bom voltamograma cíclico. Contudo, foi suficiente para se monitorar algumas de suas reações redox, como pode ser visto na figura 49. O par de ondas devido ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ aparece em $E_{1/2}=0,96$ V. A influência da coordenação de um ligante fortemente π receptor (acetonitrila) no íon Zn^{2+} sobre os potenciais redox¹⁴¹ pode ser observada comparando-se o potencial da primeira onda de redução irreversível e larga, cujo $E_{\text{pc}}=-0,66$ V, a 200 mV/s, nos solventes utilizados. Este é cerca de 300 mV mais positivo que o potencial da mesma reação em DMF e a corrente é equivalente à cerca da metade da onda referente aos quatro íons rutênio. Quando a velocidade de varredura diminui, torna-se evidente que tal onda de redução é composta por duas ondas com $E_{\text{pc}}=-0,53$ e $-0,64$ V, monoeletrônicas. A grande sensibilidade dos potenciais de redução da zinco porfirina, pode ser um indicativo de que o elétron esteja localizado no íon metálico e não no anel porfirínico, como no caso dos derivados da cobre porfirina e da base-livre.

Fig. 48: Voltamogramas cíclicos de uma solução de $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4] (\text{TFMS})_4$ $9,9 \times 10^{-4} \text{ M}$, em DMF, TEAClO_4 $0,10 \text{ M}$, eletrodo de platina.

Fig. 49: Voltamogramas cíclicos de uma solução de $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4] (\text{TFMS})_4$ $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, em acetonitrila, TEAClO_4 $0,10 \text{ M}$, eletrodo de platina.

VI.b.5- $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{5+}$

VI.b.5.1- Em DMF

Os voltamogramas desta porfirina polinuclear (fig.50) apresentam um par de ondas reversível e intenso em $E_{1/2}=0,92$ V, atribuído ao processo redox centrado no íon rutênio. As duas ondas de redução da metaloporfirina se encontram em $E_{1/2}=-0,81$ V e $E_{pc}=-1,00$ V, e as ondas de redução e reoxidação de um dos ligante bipyridina de cada complexo de rutênio periférico são observadas em $E_{pc}=-1,40$ V e $E_{pa}=-1,29$ V. Estas duas ondas estão alargadas devido à presença de um pós-pico de adsorção. O derivado de ferro possui um sítio eletroquimicamente ativo adicional: o íon ferro. O par de ondas esperado aparece em $E_{1/2}=0,15$ V quando a varredura inicial é no sentido catódico, mas é muito pouco visível quando a varredura inicial é no sentido anódico. Esse comportamento não encontra paralelo em relação ao comportamento eletroquímico usual das ferro porfirinas¹⁵⁰⁻¹⁵³ e pode ser um indicativo de que o $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{5+}$ existe em solução na forma de agregados.

VI.b.5.2- Em Acetonitrila

O derivado de ferro em acetonitrila segue o comportamento geral descrito até o momento (fig.51). Partindo de -0,20 V e varrendo no sentido anódico, as ondas devido ao par $\text{Ru}(\text{III}/\text{II})$ e uma onda irreversível de oxidação monoeletrônica do anel porfirínico são observadas em $E_{1/2}=0,97$ V e $E_{pa}=1,50$ V, respectivamente. Varrendo no sentido negativo, pode-se notar a presença das duas ondas de redução monoeletrônicas sucessivas do grupo porfirínico em $E_{pc}=-0,78$ e -1,00 V, cujas respectivas ondas de reoxidação (largas) encontram-se em $E_{pa}=-0,66$ e -0,92 V. As ondas devidos à reação redox localizada nos ligantes bipyridina podem ser observadas em $E_{pc}=-1,34$ V e $E_{pa}=-1,25$ V.

Quando o sentido da varredura inicial é positivo os voltamogramas não apresentam indícios claros de que esteja ocorrendo complicações a nível de eletrodo. Contudo, quando o sentido inicial da varredura é invertido (fig.51B), pode-se perceber o aparecimento de uma onda fina em 0,82 V e a intensificação da onda de oxidação do par $\text{Ru}(\text{III}/\text{II})$ por um fator de cerca de 4 vezes. Contudo, esta última continua apresentando as características de um processo controlado por difusão. Além disso, a onda fina em 0,82 V diminui de intensidade quando a varredura catódica é interrompida em -1,1 V. Essas constatações são coerentes com a adsorção da espécie contendo um ligante bipyridina reduzido e a oxidação catalítica dos produtos de redução em solução, mediada pelo complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPyP}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{9+}$.

Fig.50: Voltamogramas cíclicos de uma solução de $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ $(\text{TFMS})_5$, $9,2 \times 10^{-4} \text{ M}$, em DMF, TEAClO_4 0,10 M, eletrodo de platina. A) Varredura inicial de potenciais no sentido anódico e B) no sentido catódico.

Fig.51: Voltamogramas cíclicos de uma solução de $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4] (\text{TFMS})_5$, $6,3 \times 10^{-4} \text{ M}$, em acetonitrila, TEAClO_4 0,10 M, eletrodo de platina. A) Varredura inicial de potenciais no sentido anódico e B) no sentido catódico.

VI.b.6- $[\text{MnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{5+}$

VI.b.6.1- Em DMF

Iniciando uma varredura anódica de potenciais em 0,1 V (fig.52) encontra-se a onda reversível devido ao par $\text{Ru}^{3+/2+}$, em $E_{1/2}=0,94$ V, e uma onda irreversível em $E_{\text{pa}}=1,80$ V (não é mostrado na figura), atribuído à oxidação do grupo porfirínico¹⁵⁴. Varrendo no sentido negativo, encontra-se uma onda catódica larga, em $E_{\text{pc}}=-0,07$ V, cuja reversibilidade aumenta com a diminuição da velocidade de varredura (fig.52B). Essa onda foi atribuída¹⁵⁴⁻¹⁵⁶ ao par $\text{Mn}^{3+/2+}$ e o $E_{1/2}$ estimado é -0,04 V. Em seguida, pode-se observar as duas ondas de redução referentes à manganês porfirina em $E_{\text{pc}}=-0,96$ e -1,16 V (200 mV/s) e a onda relativa à redução de um ligante bipyridina dos complexos periféricos em $E_{1/2}=-1,35$ V. Com a diminuição da velocidade de varredura a onda em -1,16 V praticamente desaparece, destacando a reversibilidade da onda com $E_{\text{pc}}=-0,96$ V ($E_{1/2}=-0,93$ V). Analisando os voltamogramas em função da velocidade de varredura, pode-se constatar que tanto esse processo redox como aquele relativo ao par $\text{Mn}(\text{III/II})$ são bastante lentos, sendo irreversíveis em velocidades iguais ou superiores a 50 mV/s. Além disso, nota-se que as correntes anódicas, em torno de -0,3 e 0,48 V, desaparecem com a diminuição da velocidade de varredura.

VI.b.6.2- Em Acetonitrila

O comportamento voltamétrico em acetonitrila (fig.53) é análogo ao observado no caso do derivado de ferro. Partindo de -0,5 V e varrendo no sentido anódico, encontra-se o par de ondas reversíveis correspondente à reação $\text{Ru}(\text{III/II})$ em 0,97 V, porém as ondas relativas ao par $\text{Mn}(\text{III/II})$ não foram observadas na faixa de -0,5 a 1,5 V. A primeira onda de redução do grupo porfirínico é irreversível e encontra-se muito mal definida, com máximo em torno de -0,55 V, a 200 mV/s. No entanto, com a diminuição da velocidade de varredura torna-se nítida a presença de duas ondas de pequena intensidade, cuja somatória é igual a intensidade de uma onda monoeletrônica. A segunda onda de redução da porfirina aparece em $E_{\text{pc}}=-0,96$ V e a onda de redução da bipyridina em $E_{\text{pc}}=-1,30$ V. A onda de reoxidação da bipyridina pode ser encontrada em $E_{\text{pa}}=-1,23$ V. Além disso, pode-se observar uma onda de oxidação/dessorção em $E_{\text{pa}}=-0,85$ V (200 mV/s).

Na figura 53B são mostrados os voltamogramas cíclicos obtidos na primeira, segunda e quinta varreduras sucessivas, após o polimento do eletrodo, a 100 mV/s. Na primeira varredura anódica, encontra-se as ondas reversíveis devido ao par $\text{Ru}(\text{III/II})$ em 0,97 V. No retorno, pode-se constatar que as duas ondas de redução da porfirina, apesar de serem irreversíveis, encontram-se bem definidas em -0,76 e -1,00 V. Na segunda varredura ocorre o desdobramento da primeira onda de redução em duas. A intensidade da onda em -0,76 V diminui para cerca de 1/4 da inicial aparecendo uma nova onda em -0,64 V. E, na quinta varredura, o voltamograma se torna idêntico àquele mostrado na figura 53A.

Após a primeira varredura catódica, observa-se também o aparecimento de uma onda fina, em $E_{\text{pa}}=0,73$ V, que aumenta de intensidade e se desloca para 0,76 V após cinco varreduras sucessivas. Concomitantemente, nota-se a intensificação da onda anódica

em $E_{pa} = -1,23$ V e das ondas devido ao par Ru(III/II). Essas características são coerentes com a adsorção das espécies reduzidas e posterior mudança no arranjo e nas interações entre as moléculas que se encontram na superfície do eletrodo, à medida que aumenta a concentração superficial.

Fig.52: Voltamogramas cíclicos de uma solução de $[MnTPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]$ (TFMS)₅ $8,9 \times 10^{-4}$ M, em DMF, TEAPF₆ 0,10 M, eletrodo de platina. A) Varredura inicial de potenciais no sentido anódico e B) no sentido catódico.

Fig.53: Solução de $[MnTPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4](TFMS)_3$ $6,6 \times 10^{-4}$ M, em acetonitrila, $TEAClO_4$ 0,10 M, eletrodo de platina. A) Voltamogramas cíclicos à várias velocidades de varreduras e B) voltamogramas cíclicos sucessivos a 100 mV/s .

Fig.54: Voltamogramas cíclicos de uma solução de $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4] (\text{TFMS})_5$, $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, em DMF, TEAPF_6 $0,10 \text{ M}$, eletrodo de platina.

VI.b.7- $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{5+}$

Os voltamogramas cíclicos do derivado de cobalto são mostrados na figura 54. Começando em -0,2 V e varrendo os potenciais no sentido anódico, pode-se notar um par de ondas muito pouco intensa em 0,45 V e um par de ondas reversível em $E_{1/2}=0,93$ V, respectivamente, atribuídos¹⁵⁷ ao par $\text{Co}^{3+/2+}$ ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ presente como impureza teria $E_{1/2}=0,55$ V) e $\text{Ru}^{3+/2+}$. A onda irreversível e fina em $E_{pa}=0,76$ V foi atribuída à adsorção das espécies no eletrodo. Na região negativa aparece uma onda larga com máximo em torno de -0,64 V (100 mV/s), devido às reduções envolvendo a cobalto porfirina, seguida de duas ondas intensas em $E_{pc}=-1,37$ e -1,63 V, atribuídos à redução de um e dois ligantes bipyridina, de cada um dos quatro complexos de rutênio periféricos. O processo redox mais negativo é totalmente irreversível, mas após a inversão do sentido de varredura em -1,8 V aparece uma onda intensa e larga, em $E_{pa}=-1,30$ V. Esta se deve à reoxidação da espécie gerada em -1,37 V. Além disso, aparece um ombro com máximo em -1,17 V e outra onda em -0,46 V. Essa última deve ser a onda anódica correspondente à reoxidação da espécie gerada em -0,64 V.

VI.c- Sumário

Analisando-se os voltamogramas acima apresentados é possível notar que todas as M-TPyP modificadas com grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$, onde $M=2\text{H}^+$, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn, apresentam comportamentos eletroquímicos mais ou menos similares. Em DMF (tabela VI), todos apresentam um intenso par reversível de ondas em torno de 0,92 V, além de duas ondas de redução com intensidades correspondentes à cerca de 1/4 da onda anterior, seguidas por duas ondas de redução com intensidades equivalentes àquela da onda em 0,92 V. Além disso, podem aparecer uma ou duas ondas de oxidação em potenciais superiores a 1,0 V. As correntes de pico variam de 1/4 a 1/2 daquela da onda de referência em 0,92 V. As ondas mais intensas estão relacionadas com os processos redox envolvendo os complexos de rutênio periféricos. As menos intensas estão associadas com os processos eletroquímicos localizados no grupo porfirínico. Aquelas que aparecem acima de 1,0 V podem ser atribuídas à oxidação mono e bi-eletrônica da porfirina; e aquelas que se encontram na faixa de 0,5 a -1,2 V são devidos às reações de redução da porfirina, sendo que o elétron pode estar localizado preferencialmente no metal ou no anel porfirínico.

A menor solubilidade das $[\text{M-TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ e das espécies geradas nas reações de redução das mesmas em acetonitrila favorece a adsorção, gerando respostas voltamétricas características. De maneira geral, os voltamogramas cíclicos em potenciais mais negativos foram prejudicadas neste meio, devido à presença de uma corrente de fundo de intensidade considerável. No entanto, a resposta em potenciais acima de 1,0 V foram bem melhores em acetonitrila que em DMF.

A onda de redução do segundo ligante bipyridina dos complexos de rutênio periféricos se mostraram irreversíveis para todos os derivados. Apesar disso, foi possível observar a onda de reoxidação da espécie com um ligante bipyridina reduzido e o padrão dos voltamogramas sucessivos se manteve mais ou menos constante, indicando que não houve a destruição do complexo durante as reações redox.

A cobalto e a ferro porfirinas modificadas com [Ruedta]⁻ foram caracterizadas apenas em meio aquoso, devido à baixa solubilidade destes compostos em solventes orgânicos. Os voltamogramas desses complexos apresentam uma onda com $E_{1/2} = -0,01$ V devido ao excesso de [Ruedta(H₂O)]⁻, adicionado para suprimir a dissociação do complexo. O potencial redox dos complexos de rutênio coordenados às piridinas das metaloporfirinas aparecem em torno de 0,1 V. Contudo, não é possível a visualização das ondas referentes aos processos envolvendo o par $M^{3+/2+}$.

Na tabela VI, são listados os potenciais redox de todas as reações de oxidação-redução estimados por meio da voltametria cíclica, em DMF e em acetonitrila. Nota-se que os potenciais em ambos os solventes são semelhantes, exceto no que concerne ao par Ru(III/II) e porfirina(0/-1) dos derivados de zinco e de manganês, em acetonitrila, e do derivado de cobalto. Nesses casos, a reação redox deve estar localizada principalmente no íon metálico, visto que nos demais casos, a troca dos ligantes axiais não altera significativamente os potenciais redox.

Tabela VI: Potenciais redox (V vs EPH) dos complexos [M-TPyP{Ru(bipy)₂Cl}₄], estimados por voltametria cíclica. Os potenciais listados são os valores de $E_{1/2}$ (a) ou E_{pc} (b) ou E_{pa} (c). Nas partes superior e inferior foram listados os potenciais obtidos em DMF e em acetonitrila, respectivamente.

composto	bipy ^{-2/-}	bipy ^{0/-}	porf ⁻²	porf ^{0/-}	Ru ^{3+/2+}	porf ^{-1/0}	porf ^{2+/+}
H ₂ TPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄		-1,42 ^b	-0,93 ^a	-0,68 ^a	0,92 ^a		
NiTPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄	-1,67 ^b	-1,37 ^b	-0,97 ^a	-0,80 ^a	0,92 ^a		
ZnTPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄	-1,67 ^b	-1,39 ^b	-1,18 ^b	-0,97 ^b	0,92 ^a	1,50 ^c	1,50 ^c
CuTPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄		-1,35 ^b	-1,11 ^a	-0,79 ^a	0,93 ^a		
FeTPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄		-1,40 ^b	-1,00 ^b	-0,81 ^a	0,92 ^a		
CoTPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄	-1,63 ^b	-1,37 ^b	-0,68 ^b	-0,51 ^b	0,94 ^a		
MnTPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄		-1,46 ^b	-1,16 ^b	-0,93 ^b	0,94 ^a	1,80 ^c	
H ₂ TPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄			-0,93 ^b	-0,69 ^b	0,96 ^a	1,65 ^c	1,65 ^c
NiTPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄		-1,32 ^b	-0,98 ^b	-0,8 ^b	0,93 ^a	1,57 ^c	1,57 ^c
ZnTPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄				-0,6 ^b	0,96 ^a	1,31 ^c	1,31 ^c
CuTPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄		-1,33 ^b	-1,08 ^b	-0,82 ^b	0,97 ^a	1,50 ^c	1,64 ^c
FeTPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄		-1,34 ^b	-1,00 ^b	-0,78 ^b	0,97 ^a	1,50 ^c	1,50 ^c
MnTPyP{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄		-1,30 ^b	-0,96 ^b	-0,55 ^b	0,97 ^a		

VII- ESPECTROELETROQUÍMICA

VII.a- $[\text{CuTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$

A caracterização espectroeletroquímica da cobre porfirina polinuclear foi realizada em DMF, na faixa de -1,5 a 1,1 V. A espécie estável nas condições ambiente possui bandas em 298, 356, 418, ~490, 544 e 582 nm (fig.55A). As bandas em 298, 356 e ~490 nm podem ser atribuídas à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ internas dos ligantes bipyridina, à transição d-d dos íons rutênio periféricos e à transição de transferência de carga $\text{Ru } d\pi \rightarrow p\pi^* \text{ bipy}$ (MLCT), respectivamente. As bandas em 418, 544 e 582 nm podem ser atribuídas às bandas Soret, Q_{1-0} e Q_{0-0} , respectivamente¹¹⁹. Logo, o espectro eletrônico da CuTPyP modificada com grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ é resultante da somatória dos espectros dos dois cromóforos, como visto anteriormente.

Quando foram aplicados potenciais na faixa de 0,7 a 1,1 V (fig.55A), foi observado o desaparecimento da banda MLCT em ~490 nm e da banda d-d em 356 nm. Ao mesmo tempo, ocorreu o desdobramento da banda em 298 nm, gerando duas bandas com máximos em 306 e 318 nm. O comportamento espectroeletroquímico associado a esta reação redox é totalmente reversível (obedece à equação de Nernst), nas condições experimentais utilizadas. Comportamento similar pode ser observado durante a oxidação de complexos derivados do $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}^+$ durante a oxidação do íon rutênio(II) a rutênio(III). Além de provocar as alterações espectrais acima mencionadas, a oxidação dos complexos de rutênio periféricos provoca um aumento de cerca de 40 % na absorptividade molar da banda Soret e seu deslocamento de 418 para 424 nm. Este é um forte indicativo de que há uma interação significativa entre o anel porfirínico e os grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{pyP})]^+$.

O comportamento voltamétrico do complexo considerado, em DMF, não é totalmente reversível nas reduções. Por isso, foi adotado o método de se acompanhar a evolução do espectro eletrônico a um dado potencial aplicado. No voltamograma cíclico do $[\text{CuTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ aparecem três ondas de redução. Quando foi aplicado um potencial de -0,95 V, observou-se o desaparecimento da banda Soret e da banda Q_{1-0} e o aparecimento de uma banda larga com máximo em 454 e 672 nm (fig.55B), característica da formação de uma porfirina π -radical ânion¹³⁹.

Ao se aplicar -1,25 V ocorreu o desaparecimento da banda em 454 nm restando apenas a banda MLCT larga dos complexos de rutênio periféricos, com máximo em 486 nm (fig.55C). Concomitantemente, houve o desaparecimento da banda característica do π -radical ânion (672 nm) e o aparecimento de uma nova banda larga em torno de 800 nm. Pode-se notar que as principais mudanças ocorreram no espectro da porfirina, sendo que as bandas características dos complexos periféricos permaneceram praticamente inalteradas. Essas mudanças espectrais podem ser comparadas com aquelas do $[\text{H}_2\text{TMPyP}]^{4+}$ (fig. 58). Pode-se notar na figura o quase completo desaparecimento das bandas características da porfirina (Soret, α e β) e o aumento de absorbância na região acima de 600 nm. O comportamento da cobre porfirina polinuclear é análogo ao do $[\text{H}_2\text{TMPyP}]^{4+}$, e a segunda redução do complexo pode ser atribuído à redução da porfirina gerando o di-ânion, confirmando nossa atribuição anterior.

Fig.55: Espectroeletroquímica de uma solução $2,6 \times 10^{-4}$ M de $[\text{CuTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ $(\text{TFMS})_4$, em DMF, TEAPF_6 0,10 M. (A) a) 0,700; 0,875; 0,900; 0,920; 0,940; 0,960; 0,985 e 1,100 V; (B) 0,700 V e os demais referem-se a espectros sucessivos aplicando-se -0,95 V.

Fig.55: Espectroeletroquímica de uma solução $2,6 \times 10^{-4}$ M de $[\text{CuTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$, em DMF, TEAPF_6 0,10 M. (C) -0,95 e espectros sucessivos aplicando-se -1,25 V ; (D) -1,25 e espectros sucessivos aplicando-se -1,50 V.

Finalmente, quando foi aplicado um potencial de -1,50 V, ou seja, suficiente para promover a terceira redução do complexo (fig.55D), foi observado a diminuição da banda MLCT ao mesmo tempo em que houve um decréscimo da intensidade da banda $\pi \rightarrow \pi^*$ das bipyridinas. Além disso, foi possível observar um aumento de absorbância na região de 300 a 350 nm. Estas características são similares às aquelas observadas durante a redução do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}$, confirmando a participação dos ligantes bipyridina¹²¹ na reação redox.

É importante ressaltar que o complexo de partida foi regenerado quase que completamente (~99 %) ao se aplicar um potencial de 1,1 V. Logo, pode-se inferir que a porfirina polinuclear não se decompõe durante as reações de oxi-redução acima mencionadas. Assim, a maior ou menor estabilidade de uma dada espécie no meio e nas condições utilizadas, pode ser associada às reações de transferência de elétrons envolvendo tais espécies e o solvente ou impurezas contidas no mesmo.

VII.b- $[\text{H}_2\text{TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$ e $[\text{H}_4\text{TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{6+}$

O complexo polinuclear derivado da base-livre⁸¹ foi caracterizado em meio aquoso ácido e em DMF. O comportamento espectroeletróquímico do complexo em DMF é análogo ao do derivado de CuTPyP, como pode ser observado na figura 56.

O espectro eletrônico em meio aquoso é similar àquele em meio orgânico. No entanto, quando o meio se torna suficientemente ácido para protonar a porfirina base livre, surge uma nova banda em 706 nm, enquanto que as demais bandas (292, 350, 440, ~470, 546 nm), características da porfirina bi-protonada e dos complexos de rutênio periféricos, se mantêm praticamente inalteradas (fig.57A).

Ao se oxidar os complexos de rutênio periféricos aplicando-se 1,0 V no eletrodo de trabalho, foi observado o desaparecimento da banda MLCT e da banda em 706 nm (fig.57A). Concomitantemente, ocorreu o deslocamento e a intensificação da banda Soret (440 para 444 nm) e o desdobramento da banda $\pi \rightarrow \pi^*$, interna dos ligantes bipyridina, de 292 para 296 e 314 nm. De modo similar, durante a redução (-0,4 V) houve o desaparecimento da banda Soret e da banda desconhecida em 706 nm (fig.57B), enquanto que a banda MLCT se tornou mais definida, com máximo em 490 nm. Comportamento análogo foi observado durante a redução do $[\text{H}_2\text{TMPyP}]^{4+}$ (fig.58). Pode-se notar que a banda em 706 nm possui um comportamento espectroeletróquímico semelhante ao de uma banda de transferência de carga. Nesse caso, contudo, não se trata de uma transição envolvendo o íon rutênio(II) e os ligantes diretamente coordenados ao mesmo, mas de uma transição de transferência de carga dos orbitais $d\pi$ do íon rutênio(II) para os orbitais $\pi\pi^*$ do anel porfirínico protonado. Utilizando-se a equação 49 (pág.25) pode-se estimar o valor de H_{AB} , o grau de acoplamento entre os dois sítios. Antes, porém, é necessário determinar a distância "r" que separa o grupo doador do receptor. Supondo-se que a H_2TPyP é similar à H_2TPP e utilizando-se os dados de raio-X obtidos por Scheidt e colaboradores¹⁵⁸ e de Rillema e Jones¹⁵⁹, a distância do íon Ru^{2+} ao centro do anel porfirínico foi estimado em 9,9 Å. Utilizando-se os valores de $\epsilon=3,7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{\text{máx}}=1,416 \times 10^4$ e $\Delta\bar{\nu}_{1/2}=2,70 \times 10^3$, o H_{AB} calculado é igual à $2,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Esse valor é bastante elevado e é comparável aos encontrados em complexos de valência mista com

interações eletrônicas relativamente intensas⁹. O valor de ν_e estimado pela equação de Landau-Zener (eq.20, pág.15) é superior a 10^{15} s^{-1} , ou seja, a transferência eletrônica deve ser totalmente adiabática, visto que ν_n é da mesma ordem de grandeza e, portanto, $\kappa_{el} \cong 1$.

Fig.56: Espectroeletroquímica de uma solução $1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ de $[\text{H}_2\text{TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{PF}_6)_4$ em DMF, TEAPF_6 0,10 M. (A) a) 1,100; 0,940; 0,900 e 0,500 V; (B) -0,100; -0,560; -0,620; -0,700 e -0,800 V.

Fig.57: Espectroeletróquímica de uma solução $6,4 \times 10^{-4}$ M de $[\text{H}_2\text{TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]\text{Cl}_4$ em HCl 0,12 M, KCl 0,10 M. (A) 0,000 e espectros sucessivos aplicando-se 1,000 V; (B) 0,000 e espectros sucessivos aplicando-se -0,400 V.

Fig.58: Espectro de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M de $[H_2TMPyP](PF_6)_4$ em DMF, $TEAPF_6$ 0,10 M, aplicando-se 0,400 V e espectros sucessivos aplicando-se -0,520 V.

VII.c- $[NiTPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]^{4+}$

O estudo do complexo de níquel¹⁶⁰ foi realizado em DMF e acetonitrila, de modo a abranger a faixa de potenciais de -1,6 a 2,0 V.

A espécie estável nas condições ambiente, apresenta bandas em 244, 294, 352, 411, ~480, 530 e 586 nm, em acetonitrila (fig.59). As bandas em 294 ($\pi \rightarrow \pi^*$), 352 (d-d) e a banda larga em torno de 480 nm ($Ru\ d\pi \rightarrow p\pi^*\ bipy$) são características dos complexos de rutênio periféricos, enquanto que as bandas em 411 (Soret), 530 (Q_{0-1}) e 586 nm (Q_{0-0}) são a impressão digital da metaloporfirina. Quando se aplica potenciais na faixa de 0,70 a 1,15 V a banda de transferência de carga diminui de intensidade até desaparecer (fig.59) completamente. Concomitantemente, observa-se um aumento de intensidade e o deslocamento batocrômico da banda Soret (411 para 416 nm), o desaparecimento da banda em 352 nm, o deslocamento e desdobramento da banda em 294 nm (304 e 314 nm) e a intensificação e deslocamento da banda em 244 nm para 250 nm. Estas observações são coerentes com a oxidação dos complexos de rutênio periféricos, como visto anteriormente.

Fig.59: Espectroeletroquímica de uma solução $2,2 \times 10^{-4}$ M de $[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ (TFMS) $_4$ em acetonitrila, TEAClO_4 0,10 M. (A) 0,700; 0,925; 0,950; 0,970; 0,990; 1,015 e 1,150 V; (B) 1,150 e espectros sucessivos aplicando-se 2,000 V. Foi incorporado o voltamograma cíclico do complexo em acetonitrila, na faixa de interesse.

Fig.60: Espectroeletróquímica de uma solução $2,2 \times 10^{-4}$ M de $[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ $(\text{TFMS})_4$ em DMF, TEAClO_4 0,10 M. (A) 0,700 e espectros sucessivos aplicando-se -0,850 V; (B) -1,100 e espectros sucessivos aplicando-se -1,600 V.

Contudo, quando um potencial de 2,0 V foi aplicado ao eletrodo de trabalho, a intensidade da banda Soret diminuiu drasticamente e as bandas Q desapareceram, evidenciando a oxidação do anel porfirínico^{144,149,161} (fig.59B). Ao mesmo tempo, surgiu uma nova banda em 352 nm e houve uma intensificação das bandas atribuídas à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes bipyridina. Na figura 59 foi inserido o voltamograma do complexo em acetonitrila mostrando os dois processos de oxidação.

O estudo dos complexos reduzidos foi realizado em DMF, porque a resposta eletroquímica neste solvente é melhor e as ondas voltamétricas são mais bem definidas do que em acetonitrila, como visto na seção dedicada à voltametria cíclica.

Quando os espectros eletrônicos sucessivos das espécies geradas ao se aplicar um potencial de -0,85 V (fig.60A) são monitorados, nota-se a diminuição da intensidade da banda Soret (414 nm) e o crescimento de bandas com máximos em 456, 608 e 774 nm. As bandas associadas aos complexos de rutênio periféricos permanecem inalteradas, indicando que este processo eletroquímico ficou restrito à porfirina^{142,144,149,161}, formando a espécie mono-reduzida. A pequena intensidade da banda em 774 nm é um indicativo da existência de algum caráter de Ni(I) nessa espécie.

Ao se aplicar um potencial mais negativo (-1,1 V) observa-se o completo desaparecimento da banda Soret, a definição de uma banda larga com máximo em 486 nm, uma pequena diminuição da banda em 774 nm e o crescimento de uma banda em 610 nm (compare os espectros da figura 60A e 60B). Essas mudanças correspondem à adição de mais um elétron à porfirina formando o di-ânion.

Finalmente, aplicando-se -1,6 V (fig.60B) percebe-se a diminuição da intensidade da banda em 298 nm e o aumento da absorbância em torno de 350 nm, característico da redução dos ligantes bipyridina dos complexos de rutênio periféricos¹²¹. Concomitantemente, ocorre o desaparecimento da banda em 774 e o aumento da absorbância em torno de 600 nm. Esse comportamento é similar àquele observado no caso do derivado de cobre.

VII.d- $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$

O complexo de ferro apresenta mais um sítio eletroquimicamente ativo além daqueles discutidos até o momento, devido à presença do íon ferro na porfirina.

A espécie estável nas condições ambiente contém íons Fe(III) e Ru(II). A oxidação dos complexos de rutênio periféricos provoca as mesmas mudanças no espectro citadas acima, sendo que a espécie $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPyP}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{7+}$ apresenta bandas em 308, 318, 402 (ombro), 422 528 e 664 nm (fig.61A).

A primeira espécie gerada durante a redução do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPyP}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{5+}$ aplicando-se -1,0 V possui um espectro eletrônico similar ao da espécie inicial, exceto pelo deslocamento batocrômico da banda Soret, de 418 para 444 nm (fig.61B). Esse tipo de comportamento é característico das ferro porfirinas quando ocorre a redução do íon ferro(III) a ferro(II)^{19,162}. É interessante notar que a redução do íon Fe(III) na ferro porfirina polinuclear é extremamente lenta, na faixa de potenciais próximo ao seu potencial redox ($\sim 0,0$ V). Por isso, foi aplicado um potencial de -1,0 V, suficiente para reduzir ainda mais a porfirina, para tornar aquela reação mais rápida.

Fig.61: Espectroeletroquímica de uma solução $2,2 \times 10^{-4}$ M de $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ (TFMS)₅ em DMF, TEAClO_4 0,10 M. (A) 0,700; 0,875; 0,900; 0,920; 0,940; 0,965 e 1,100 V; (B) 0,700 e espectros sucessivos aplicando-se -1,000 V.

Fig.61: Espectroeletroquímica de uma solução $2,2 \times 10^{-4}$ M de $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ (TFMS)₃ em DMF, TEAClO_4 0,10 M. (C) evolução dos espectros sucessivos aplicando-se -1,000 V; (D) -1,000 e espectros sucessivos aplicando-se -1,500 V.

Aplicando-se o mesmo potencial de -1,0 V utilizado acima e continuando a monitorar as mudanças no espectro eletrônico (fig.61C) nota-se o desaparecimento da banda Soret, restando apenas a banda MLCT devido aos complexos de rutênio periféricos. Além disso, ocorre um pequeno aumento de absorbância na região de menor energia, enquanto que as bandas da bipyridina (298 nm) permanecem inalteradas. O comportamento observado é coerente com a redução do anel porfirínico, ao invés da redução do íon Fe(II) a Fe(I) ou Fe(0). Caso essas espécies se formassem, o perfil normal do espectro de uma porfirina deveria ser mantida. Nota-se, também, que utilizando-se o procedimento citado acima, não foi possível distinguir as espécies obtidas pela redução mono e bi-eletrônica da ferro porfirina.

Quando o potencial foi tornado ainda mais negativo (-1,5 V), foi observado o comportamento típico da redução de uma das bipyridinas coordenadas aos complexos de rutênio periféricos (fig.61D).

VII.e- $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$

O $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$ é a espécie estável nas condições ambiente e apresenta bandas em 298, 358, 318, 430 ~500 (larga), 562 e 606 nm. Aplicando-se potenciais na faixa de 0,70 a 1,05 V, nota-se alterações no espectro coerentes com a oxidação do complexo a $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{8+}$. Este apresenta bandas em 306 e 318, associadas aos complexos de rutênio periféricos, e em 434, 562 e 606 nm, característicos da zinco porfirina (fig.62B).

A oxidação da espécie formada anteriormente, aplicando-se 1,70 V (fig.62A), provoca o desaparecimento das bandas Soret e Q e o surgimento de uma nova banda (pouco intensa) em 642 nm, enquanto que as bandas da bipyridina permanecem praticamente inalteradas. Esses dados permitem inferir que a oxidação¹³⁹ ocorreu na porfirina e não nos complexos de rutênio periféricos, em analogia ao derivado de níquel. Analisando-se mais cuidadosamente a figura 62A, na região da banda Soret, nota-se que a oxidação aconteceu em duas etapas. Inicialmente ocorre a diminuição da intensidade da banda Soret e o aparecimento de uma banda pouco intensa em torno de 480 nm, seguido do desaparecimento de ambas as bandas com o transcorrer do tempo. Portanto, a onda bieletrônica que aparece no voltamograma cíclico, correspondente ao processo redox considerado, na realidade, constitui-se de dois processos redox sucessivos com potenciais muito próximos e não de um único processo no qual são transferidos, simultaneamente, dois elétrons.

A redução do complexo de partida, aplicando-se um potencial de -0,90 V, provocou o deslocamento das bandas Soret e Q de 430, 564 e 608, respectivamente, para 444, 580 e 626 nm, de forma reversível (fig.62C). Esse tipo de comportamento é esperado quando a reação redox está localizada no íon metálico coordenado ao anel porfirínico. Nesse caso, contudo, temos o íon Zn^{2+} , que normalmente é eletroquimicamente inativo. Por outro lado, o espectro eletrônico da espécie reduzida é tipicamente o de uma metaloporfirina. Em vista do exposto acima, atribuiu-se, tentativamente, a primeira redução da $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$ ao par $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^+$.

Fig.62: Espectroeletróquímica de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M de $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ $(\text{TFMS})_4$ em DMF, TEAClO_4 0,10 M. (A) 1,050 e espectros sucessivos aplicando-se 1,700 V; (B) 0,700; 0,875; 0,900; 0,920; 0,940; 0,965 e 1,050 V.

Fig.62: Espectroeletroquímica de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M de $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ (TFMS) $_4$ em DMF, TEAClO_4 0,10 M. (C) 0,700 e espectros sucessivos aplicando-se -0,90 V; (D) -0,90 e espectros sucessivos aplicando-se -1,200 V.

Fig.62: Espectroeletróquímica de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M de $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ (TFMS) $_4$ em DMF, TEAClO_4 0,10 M. (E) -1,200 e espectros sucessivos aplicando-se -1,500 V; (F) -1,500 e espectros sucessivos aplicando-se -1,800 V.

Ao se reduzir¹³⁹ ainda mais o complexo aplicando-se -1,20 V, foi observado o desaparecimento das bandas da porfirina e o crescimento das bandas típicas da porfirina π -radical ânion, com máximos em 492 e 756 nm (fig.62D). A banda em 492 nm é resultante da combinação da banda MLCT dos complexos de rutênio periféricos e da banda da espécie contendo a porfirina reduzida. A banda associada à transição interna dos ligantes bipyridina e a banda d-d sofreram pequenas variações, reforçando a atribuição acima.

A redução do complexo em -1,5 V, provoca mudanças consideráveis em todo o espectro (fig.62E), análogas àquelas observadas durante a redução de um dos ligantes bipyridina dos complexos de rutênio periféricos. A banda devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, em 298 nm, diminui cerca de 40 %, assim como a banda em 492 nm. Concomitantemente, a banda em 756 nm desaparece e uma nova banda larga aparece em 620 nm e no infra-vermelho próximo.

Ao se reduzir ainda mais o complexo aplicando-se -1,80 V (fig. 37F) a banda em 298 nm desaparece completamente e é substituída por uma banda composta com máximo em 338 nm e em 690 nm, enquanto que a absorbância na região de 450 nm se torna menor. Um comportamento similar é observado durante a redução da $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, exceto pela presença da banda em 690 nm. Assim, esta reação pode ser atribuída à redução do segundo ligante bipyridina¹²¹ dos complexos de rutênio periférico, em concordância com a atribuição dada durante a análise dos voltamogramas cíclicos.

VII.f- $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$

A forma mais estável do complexo é aquele que contém o íon cobalto(III) e íons rutênio(II). Quando esta espécie é oxidada aplicando-se potenciais na faixa de 0,60 a 1,10 V, o comportamento espectroeletróquímico característico da oxidação dos grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{pyP})]^+$ a complexos de Ru(III) é observado (fig.63A). Essa reação é totalmente reversível e os pontos isobésticos em 278, 304, 334, 428 e 446 nm indicam a presença de um equilíbrio simples envolvendo apenas duas espécies.

A reação de redução¹⁶³⁻¹⁶⁵ da espécie inicial aplicando-se -0,500 V (fig.63B), contudo, é lenta. Durante essa reação foi observado a diminuição e o deslocamento da banda Soret de 434 para 422 nm, enquanto que as bandas do visível se tornaram mal definidas devido à presença da banda MLCT (larga) dos complexos de rutênio periféricos. Apenas o pequeno aumento de absorbância na região de 525 nm e a diminuição da absorbância em torno de 550 nm evidenciam o deslocamento hipsocrômico das bandas Q. O comportamento descrito é característico da redução do Co(III) a Co(II). Essa reação é relativamente lenta por causa da grande energia de reorganização requerida.

Aplicando-se o mesmo potencial (-0,500 V) e acompanhando as transformações no sistema por um tempo maior, percebeu-se que a banda Soret e as bandas Q sofrem um novo deslocamento, desta vez batocrômico (fig.63C). A espécie gerada neste processo apresenta bandas em 298, 362, 440 (Soret), ~490, 554 ($Q_{1,0}$) e 602 nm ($Q_{0,0}$). Como na reação anterior, a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ das bipyridinas e as bandas d-d e MLCT dos complexos periféricos permanecem praticamente inalteradas. Além disso, pontos isobésticos, mais ou menos bem definidos, podem ser observados em 432, 502 e 546 nm. As evidências acima apresentadas apontam no sentido de uma segunda reação de redução envolvendo o íon cobalto, desta vez gerando cobalto(I) porfirina.

Fig.63: Espectroeletróquímica de uma solução $3,0 \times 10^{-4}$ M de $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ (TFMS)₅ em DMF, TEAPF_6 0,10 M. (A) 0,600; 0,925; 0,950; 0,975 e 1,100 V; (B) 0,600 e espectros sucessivos aplicando-se -0,500 V.

Fig.63: Espectroeletróquímica de uma solução $3,0 \times 10^{-4}$ M de $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ (TFMS)₅ em DMF, TEAPF₆ 0,10 M. (C) evolução dos espectros sucessivos aplicando-se -0,500 V; (D) -0,500 e espectros sucessivos aplicando-se -0,700 V.

Fig.63: Espectroeletróquímica de uma solução $3,0 \times 10^{-4}$ M de $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ (TFMS)₅ em DMF, TEAPF₆ 0,10 M. (E) -1,100 e espectros sucessivos aplicando-se -1,800 V.

Ao se deslocar para potenciais mais negativos (-0,70 V, fig.63D) as bandas Soret e Q sofrem um novo deslocamento hipsocrômico, semelhante ao observado na primeira redução. Analogamente, não se nota mudanças significativas nas bandas atribuídas aos complexos de rutênio periféricos. Esse fato é coerente com a adição de mais um elétron ao grupo porfirínico. O perfil do espectro da espécie resultante (bandas em 298, 370, 418, ~490 e 600) é semelhante ao de uma porfirina, sendo atribuído tentativamente a uma espécie contendo Co(0) porfirina. Apesar deste estado de oxidação pouco usual no caso de uma cobalto porfirina, pode ser facilmente obtido pela redução eletroquímica do complexo¹⁶⁶⁻¹⁶⁷ $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$. Assim, torna-se necessário utilizar outras técnicas para melhor caracterizar essa espécie. Dentre elas pode ser citado o EPR, que certamente seria capaz de distinguir um íon Co(0), d^9 , de uma porfirina π -radical ânion.

Continuando a redução do complexo aplicando -1,10 V (fig.63E), ocorre o desaparecimento da banda em 418 nm e melhora a definição da banda em 432 nm. Além disso, surge uma nova banda em 368 nm, a absorbância acima de 450 nm se torna maior, definindo os contornos de uma banda extremamente fraca em torno de 780 nm, e a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ interna das bipyridinas sofre uma pequena diminuição de intensidade. Mais uma vez as evidências apontam para a redução do grupo porfirínico da supermolécula.

Fig.63: Espectroeletróquímica de uma solução $3,0 \times 10^{-4}$ M de $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ (TFMS)₅ em DMF, TEAPF_6 0,10 M. (F) evolução dos espectros sucessivos aplicando-se -1,800 V; (G) -1,800 e espectros sucessivos aplicando-se -1,900 V.

Finalmente, ao se aplicar um potencial de -1,80 V, ocorre um decréscimo considerável da banda $\pi \rightarrow \pi^*$ das bipyridinas e o aumento da absorbância na região de 320 nm (fig. 63F), característicos da redução dos ligantes bipyridina dos complexos de rutênio periféricos. Concomitantemente, nota-se a diminuição da intensidade da banda em 368 nm, o desaparecimento da banda em 432 e o aparecimento de uma banda larga com máximo em torno de 750 nm. Além disso, pode-se observar na figura 63F pontos isobésticos bem definidos em 278, 308 e 354 nm, aparentemente, indicando a existência de um equilíbrio simples envolvendo apenas duas espécies.

Terminada a fase descrita acima, novas transformações ocorrem no espectro (fig. 63G). Com o transcorrer do tempo, a banda em 298 nm desaparece completamente e surge uma banda larga em 338 nm, enquanto que a absorbância na região acima de 400 nm diminui, até o desaparecimento da banda em 750 nm. Um comportamento similar foi observado durante a redução da $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$, sendo atribuído à redução do segundo ligante bipyridina de cada complexo de rutênio periférico, em concordância com os dados de voltametria cíclica. Assim, ficou evidente que o alargamento da onda catódica da figura 54, na faixa de -0,5 a -1,1 V, é provocado pela presença de várias reações redox com potenciais próximos.

VII.g- $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]^{3-}$

Os dados espectroeletroquímicos, na faixa de -0,3 a 0,6 V são apresentados na figura 64A. O complexo contendo Fe(III) porfirina e $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{edta}]^-$ possui uma banda Soret larga, com máximo em 398 nm ($\log \epsilon=5,02$), e bandas menos intensas em 520 (Q_{1-0} , 3,96) e 586 nm (Q_{0-0} , 3,0). A redução do complexo, na faixa de 0,62 a 0,07 V, provoca um grande aumento de absorbância em torno de 470 nm, enquanto que a banda Soret sofre apenas uma pequena diminuição de intensidade. Na faixa de 0,07 a -0,28 V, nota-se uma acentuada modificação no espectro, principalmente na região da banda Soret. Esta se desloca de 398 para 428 nm (5,17), tornando-se mais fina e intensa. Esse comportamento é característico da redução de uma Fe(III) a Fe(II) porfirina. Portanto, a redução da $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPyP}(\text{Ru}^{\text{III}}\text{edta})_4]$ ocorre em duas etapas¹⁶⁸ mais ou menos bem distintas.

Estudos realizados com complexos de $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{edta}]^-$ com ligantes N-heterocíclicos aromáticos^{28,169-170} indicaram que uma das características comuns a esses compostos é o surgimento de uma banda larga e intensa na faixa de 380 a 600 nm, quando ocorre a formação da espécie contendo Ru(II). Essa banda (fig. 64A) é atribuída a uma transição de transferência de carga metal-ligante (MLCT), envolvendo os orbitais $d\pi$ do íon rutênio(II) e os orbitais $p\pi^*$ do ligante N-heterocíclico.

Na estrutura da porfirina polinuclear existem quatro grupos $\text{Ru}^{\text{III}}\text{edta}^-$ coordenados aos grupos piridina do $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPyP}$. Logo, pode-se atribuir o aparecimento da banda em torno de 470 nm à redução dos complexos de rutênio periféricos, e as mudanças no espectro da porfirina à formação da $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPyP}$. Os dados acima apresentados permitem concluir que o potencial redox da ferro porfirina é mais negativo do que dos complexos de rutênio. Além disso, os potenciais dos dois sítios eletroquimicamente ativos devem ser suficientemente diferentes para que exista um intermediário contendo íons Ru(II) e Fe(III).

Fig. 64: (A) Comportamento espectroeletroquímico do complexo $[\text{FeTPyP(Ruedta)}_4]^{3-}$, $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $[\text{Ru(edta)(H}_2\text{O)}]^-$; tampão acetato $0,025 \text{ M}$, $\text{pH}=4,5$, $\text{NaTFA } 0,25 \text{ M}$, 25°C . (B) Simulação do espectro do intermediário $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPyP(Ru}^{\text{II}}\text{edta)}_4]^{7-}$, baseado nos dados obtidos a vários potenciais aplicados (a) $-0,028$; b) $0,022$; c) $0,072$ e d) $0,122 \text{ V}$), mostrando a convergência dos espectros quando $E_1^{\circ}=0,11$ e $E_2^{\circ}=-0,02 \text{ V}$.

Assumindo a existência da espécie $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPyP}(\text{Ru}^{\text{II}}\text{edta})_4]$, a redução do complexo pode ser representada pelos equilíbrios abaixo:

Aplicando-se a equação de Nernst aos equilíbrios acima temos que

$$\frac{C_A}{C_B} = \exp\left\{\frac{nF}{RT}(E - E_1^\circ)\right\} = a; \quad \text{(eq.69)}$$

$$\frac{C_B}{C_C} = \exp\left\{\frac{nF}{RT}(E - E_2^\circ)\right\} = b; \quad \text{e} \quad \text{(eq.70)}$$

$$\frac{C_A}{C_C} = \exp\left\{\frac{nF}{RT}(E - E_1^\circ)\right\} \exp\left\{\frac{nF}{RT}(E - E_2^\circ)\right\} = c. \quad \text{(eq.71)}$$

Por sua vez a absorvância em qualquer comprimento de onda pode ser expresso pela equação de Lambert-Beer, $A = \Sigma \epsilon l C$, considerando-se que o caminho óptico é constante. Supondo-se que as três espécies estejam em equilíbrio, temos que

$$A = l(\epsilon_A C_A + \epsilon_B C_B + \epsilon_C C_C) \quad \text{(eq.72)}$$

Colocando ϵ_B em evidência,

$$\epsilon_B = \frac{A / l - \epsilon_A C_A - \epsilon_C C_C}{C_B}. \quad \text{(eq.73)}$$

Por outro lado

$$C_t = C_A + C_B + C_C = C_A + \frac{C_A}{a} + \frac{C_A}{c}, \quad \text{(eq.74)}$$

onde, C_t é a concentração total da ferroporfirina polinuclear. Rearranjando,

$$C_t = C_A \left(\frac{ac + c + a}{ac} \right) \quad \text{(eq.75)}$$

Logo,

$$C_A = \frac{ac.C_t}{a + c + ac}, \quad (\text{eq.76})$$

E,

$$C_B = \frac{C_A}{a} \quad \text{e} \quad C_C = \frac{C_A}{c} \quad (\text{eq.77})$$

Os valores de ε_A e de ε_C para cada comprimento de onda considerado podem ser calculados diretamente, a partir dos espectros eletrônicos obtidos aplicando-se 0,622 e -0,278 V, respectivamente. Por outro lado, os valores de a , b e c , conseqüentemente, de C_A , C_B e C_C podem ser calculados, desde que se conheçam os valores de E_1° e E_2° e os espectros eletrônicos em vários potenciais aplicados, na faixa onde aquelas espécies são eletroquimicamente ativas. Tais dados podem ser facilmente obtidos utilizando-se a espectroeletroquímica. O valor de E_1° pode ser estimado a partir dos voltamogramas cíclicos (0,11 V). O mesmo não ocorre com E_2° . No entanto, sabe-se que tal potencial é próximo e deslocado no sentido negativo em relação ao primeiro. Na figura 64B são mostrados os espectros do intermediário, calculados utilizando-se três pares de potenciais que diferem um do outro apenas por 10 mV. Pode-se observar que quando $E_1^\circ = 0,11$ e $E_2^\circ = -0,02$ V todos os espectros (calculados a partir dos espectros experimentais) convergem, indicando que os valores utilizados estão muito próximos dos valores reais. As curvas de distribuição das três espécies em função do potencial são mostradas na figura 65. Pode-se notar que as três espécies coexistem na faixa de 0 a 0,1 V, sendo que a contribuição da espécie de valência mista, ou seja $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPyP}(\text{Ru}^{\text{II}}\text{edta})_4]^{7-}$, é máxima em torno de 0,06 V.

Fig.65: Curvas de distribuição das espécies $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPyP}(\text{Ru}^{\text{III}}\text{edta})_4]^{3-}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPyP}(\text{Ru}^{\text{II}}\text{edta})_4]^{7-}$ e $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPyP}(\text{Ru}^{\text{II}}\text{edta})_4]^{8-}$, em função do potencial aplicado.

VII.h- $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]^{3-}$

Foi enfatizado na seção dedicada à voltametria cíclica que o íon cobalto coordenado à porfirina deve ser eletroquimicamente ativo, apesar de não ser detectável por meio daquela técnica⁶⁹. Na figura 66 pode-se notar que começando em 0,52 V e varrendo os potenciais no sentido negativo, ocorrem dois processos redox reversíveis em $E^\circ = 0,295$ e 0,080 V. A espécie estável nas condições iniciais apresenta bandas em 435 (Soret), 550 (Q_{1-0}) e 595 nm (Q_{0-0}). No entanto, no primeiro processo tais bandas se deslocam para 416, 536 e 596 nm, respectivamente, e pontos isosbéstivos podem ser observados em 356, 428, 470 e 548 nm, indicando a presença de um equilíbrio simples envolvendo duas espécies. Este comportamento é similar ao observado durante a redução de outras cobalto porfirinas, por exemplo¹⁷¹ $[\text{CoTMPyP}]^{5+}$. Logo, pode-se inferir que a redução do íon Co^{III} a Co^{II} é extremamente lenta, não podendo ser detectada por meio da voltametria cíclica. No entanto, se for utilizada uma técnica como a espectroeletroquímica, cuja escala de tempo de operação é muito maior, torna-se possível monitorar aquela reação. O segundo processo provoca o aparecimento de uma nova banda em torno de 460 nm, enquanto as bandas Soret e Q permanecem praticamente inalteradas. O valor de E° encontrado (0,080 V) é similar àquele dos complexos de $\text{Ru}(\text{edta})$ coordenados à piridinas substituídas²⁸. Além disso, tais compostos apresentam uma banda de transferência de carga característica na região do visível, quando se encontram na forma de complexos de rutênio (II). Portanto, o segundo processo ($E^\circ = 0,080$ V) é coerente com a redução dos quatro grupos $\text{Ru}^{\text{III}}\text{edta}^-$ periféricos e a banda em 460 nm pode ser atribuída à transição de transferência de carga metal-ligante, $\text{Ru}^{\text{II}} d\pi \rightarrow p\pi^*$ piridina.

VII.i- Sumário

Por meio da espectroeletroquímica foi possível confirmar algumas das atribuições concernentes às espécies geradas na voltametria cíclica e, também, corrigir e acrescentar alguns dados aos anteriormente obtidos por meio dessa técnica. As metaloporfirinas modificadas com grupos $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}^+$ derivados do NiTPyP , CuTPyP e FeTPyP apresentaram o comportamento espectroeletroquímico esperado. Foram observadas modificações no espectro eletrônico condizentes com a oxidação dos complexos de $\text{Ru}(\text{II})$ periféricos a $\text{Ru}(\text{III})$ e a subsequente oxidação bi-eletrônica do anel porfirínico. Aplicando-se potenciais negativos foi possível verificar a formação das espécies contendo a porfirina mono e di-ânion, seguido da redução de um e de dois ligantes bipyridina de cada um dos quatro complexos de rutênio periféricos. Contudo, no caso dos derivados de ZnTPyP e CoTPyP constatou-se que espécies inusitadas contendo íons Zn^+ ou Zn^0 e Co^+ e Co^0 , podem ter sido geradas durante a redução eletroquímica dos mesmos. A natureza da banda do $[\text{H}_4\text{TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{6+}$, em 706 nm, foi inequivocamente atribuída a uma transição de transferência de carga $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{H}_4\text{TPyP}^{2+}$.

Foi mostrado, também, que a espectroeletroquímica pode ser uma técnica muito conveniente para se determinar os potenciais redox de reações eletroquimicamente muito lentas, como no caso do $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]$. Outro aspecto explorado foi a determinação dos potenciais padrão de dois pares redox reversíveis com potenciais

próximos. O espectro da espécie de valência mista $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPyP}(\text{Ru}^{\text{II}}\text{edta})_4]^{7-}$ foi gerado e o potencial redox do íon ferro estimado, utilizando-se a equação de Nernst e os espectros digitalizados, obtidos aplicando-se diferentes potenciais na faixa de interesse. O potencial redox do par $\text{Fe}^{3+/2+}$ não pode ser determinado por meio da voltametria cíclica, devido à presença de ondas muito intensas associadas aos grupos $\text{Ru}(\text{edta})$ periféricos e ao de $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ adicionado em excesso para evitar a dissociação do complexo^{28,136-137,169,172}.

Fig.66: Comportamento espectroeletroquímico do $[\text{CoTPyP}(\text{Ru}^{\text{II}}\text{edta})_4]$, $1,0 \times 10^{-4}$ M, na presença de $1,0 \times 10^{-3}$ M de $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$, tampão acetato 0,025 M, pH=5,0, NaTFA 0,25 M, 25 °C.

VIII- PROPRIEDADES DAS PORFIRINAS POLINUCLEARES

VIII.a- Formação de Filmes

Vários compostos^{103-104,173-178} tem sido imobilizados de modo a gerar eletrodos quimicamente modificados. A imobilização de moléculas tem como objetivos transferir para os eletrodos as propriedades catalíticas de espécies ativas em meio homogêneo, para proteger¹⁷⁹ a superfície do eletrodo contra o envenenamento por espécies presentes no meio, e, também, para a confecção de dispositivos moleculares¹¹⁵.

Os complexos $[M\text{-TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$, onde $M = 2\text{H}^+$, Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Cu^{2+} ou Mn^{3+} , podem ser utilizados para preparar eletrodos modificados, pois formam filmes bastante estáveis e homogêneos sobre eletrodos de carbono vítreo. Tais filmes podem ser facilmente obtidos transferindo-se uma pequena alíquota de uma solução metanólica do composto desejado e evaporando-se lentamente ao ar. A coloração do filme muda significativamente com a concentração superficial. Quando a concentração é baixa, ou seja, inferior a cerca de 2×10^{-8} mol/cm², os filmes são bastante homogêneos e apresentam coloração violeta brilhante. Porém, em filmes um pouco mais espessos a coloração tende para uma tonalidade esverdeada ou azulada, com brilho metálico. Os eletrodos modificados assim obtidos devem ser utilizados em meio aquoso, visto que se dissolvem prontamente na maioria dos solventes orgânicos utilizados em eletroquímica, por exemplo, acetonitrila, metanol e DMF. Além disso, é necessário a adição do íon comum trifluorometanossulfonato, em concentração da ordem de 0,25 M, para estabilizar o filme. Caso contrário, este se dissolve mais ou menos rapidamente ao ser deixado em contato com a solução aquosa contendo o eletrólito suporte.

Na figura 67, são mostrados os voltamogramas cíclicos de um filme de $[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$, em LiTFMS 0,25 M, a 100 mV/s. A concentração superficial do complexo, estimada utilizando os resultados de coulometria supondo-se que todos os grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{pyP})]^+$ sejam eletroquimicamente ativos, é igual a $1,5 \times 10^{-9}$ mol/cm². Se as moléculas forem consideradas como sendo quadrados de 20 Å de lado, e supondo-se que a superfície do eletrodo ($A=0,196$ cm²) se encontre uniformemente recoberta, estima-se que o filme seja constituído por cerca de 180 monocamadas. Após 190 ciclos sucessivos (1 hora), a intensidade da corrente de pico diminui cerca de 20 % (fig.67 tracejado), demonstrando que o filme é bastante estável. O voltamograma em forma de sino é um indicativo de que o material eletroquimicamente ativo se encontra imobilizado na superfície do eletrodo^{103,180} e que a maioria dos sítios ativos são equivalentes, comportando-se de maneira quase ideal. Isto implica que a velocidade de transferência de elétrons e a velocidade de transporte de íons, no interior do filme são relativamente rápidas. A largura da onda à meia altura é igual a cerca de 120 mV, enquanto que a largura da onda para um processo nernstiano ideal é igual a 90,6 mV¹⁰³. Além disso, os potenciais de pico anódico e catódico se encontram, respectivamente, em 0,98 e 0,93 V, enquanto que num processo ideal totalmente reversível, espera-se que não exista nenhuma diferença entre os dois potenciais de pico. As ondas observadas nos voltamogramas podem ser atribuídas ao par $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{pyP})]^{2+/+}$.

Fig.67: Voltamogramas cíclicos de um filme de $[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$ depositado sobre eletrodo de carbono vítreo, a 100 mV/s, tendo como eletrólito suporte uma solução 0,25 M de LiTFMS, tampão acetato 0,026, pH=4,7. O VC do filme após 190 ciclos sucessivos é mostrado em linhas tracejadas. Conc. superficial $1,5 \times 10^{-9}$ mol/cm².

O filme de $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$ é mais estável (insolúvel) que o do derivado de níquel. Os voltamogramas cíclicos de um filme de concentração superficial igual a $1,8 \times 10^{-8}$ mol/cm² (~ 2.200 monocamadas), a várias velocidades de varredura, são mostrados na figura 68. Pode-se notar que a intensidade de corrente é proporcional à velocidade de varredura, indicando que o material eletroquimicamente ativo está imobilizado na superfície do eletrodo. Além disso, é possível observar um par de ondas, pouco intensa em torno de 0,66 V, indicando a presença de outra espécie eletroquimicamente ativa ou uma segunda fase dentro do filme. No caso do complexo aqui considerado, não há possibilidade de existir uma reação redox no potencial acima citado,

caso não ocorra a dissociação da porfirim polinuclear. Como as reações de substituição envolvendo complexos de rutênio são relativamente lentas, esta última hipótese pode ser desprezada. Assim, o aparecimento deste segundo par de ondas sugere a existência de sítios, que apresentam uma vizinhança diferente daquela com potencial redox em torno de 0,96 V.

Fig.68: Voltamogramas cíclicos, a várias velocidades de varredura, de um filme de $[ZnTPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4](TFMS)_4$ sobre CV em solução 0,25 M de LiTFMS, tampão acetato 0,026 M, pH=4,7. Concentração superficial $1,8 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$.

A condutividade do filme pode ser decorrente da condutividade intrínseca do filme e/ou à condutividade redox^{103,113,181}, devido à presença do par $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{pyP})]^{2+/+}$.

Na figura 69 são mostrados os voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em solução (A), e do eletrodo modificado com $[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$ na ausência (C) e presença (B) de ferrocianeto. Poderia se supor que os voltamogramas do eletrodo modificado na presença de ferrocianeto não fossem muito diferentes da somatória dos voltamogramas correspondentes às duas espécies distintas. Nos voltamogramas da figura 69B, contudo, nota-se a presença de uma onda fina em torno de 0,72 V, seguido da onda característica do par $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{pyP})]^{2+/+}$. A intensidade da nova onda parece não ser proporcional nem à $v^{1/2}$ nem à v , sugerindo que as espécie responsáveis pela mesma se encontram, em grande parte, imobilizadas na superfície do eletrodo. A intensidade daquela onda é também uma função da concentração de ferrocianeto na solução e não aparece quando se utiliza $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ (fig. 70) ou $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ao invés de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, comprovando que a espécie oxidada naquele potencial é o ferrocianeto presente em solução. Portanto, essa espécie está sendo oxidada somente quando o potencial aplicado ao eletrodo se aproxima do potencial dos complexos de rutênio periféricos, sugerindo que o filme não é um condutor eletrônico. Por outro lado, o mecanismo de condução redox¹⁸¹⁻¹⁸⁵ explica de maneira satisfatória o comportamento observado, pois nesse caso, a oxidação de um redutor presente em solução somente deve ocorrer quando os sítios redox responsáveis pelo transporte de elétrons no filme forem oxidados. Além disso, o filme atua como uma barreira, impedindo que as espécies redutoras presentes na solução alcancem a superfície do eletrodo. O aumento da concentração superficial, e conseqüentemente da espessura do filme torna mais difícil a difusão das espécies em solução até a superfície do eletrodo, não sendo mais possível observar o aumento de corrente catódica na região de 0,2 V (compare figs. 69 e 71).

Os eletrodos modificados preparados com $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$ se comportam de maneira análoga ao do derivado de níquel, como mostrado na figura 71. Nesse caso, a espessura do filme é cerca de 3 vezes maior do que a do filme utilizado nos voltamogramas mostrados na figura 69. Apesar da concentração de ferrocianeto ser apenas um pouco inferior ao utilizado no caso anterior, a intensidade da onda em 0,72 V é proporcional a $v^{1/2}$. Além disso, a corrente anódica após a onda dos complexos de rutênio é bem superior àquela esperada por meio da extrapolação da linha base, sugerindo que existe uma corrente difusional de magnitude considerável.

O formato da onda em 0,72 V é muito similar ao das ondas catalíticas nas quais a corrente está sendo limitada pelo transporte de massa até a superfície do eletrodo. Essa constatação não é surpreendente visto que o potencial aplicado ao eletrodo é muito superior ao potencial termodinâmico necessário para oxidar o ferrocianeto. Assim, mesmo que a concentração do mediador no estado oxidado seja baixa, esta deve ser suficiente para promover a oxidação das espécies redutoras^{113,181,185-186} presentes na dupla camada elétrica. Essa ação "catalítica" do mediador multiplica em várias ordens de grandeza a corrente que seria observada na ausência do redutor. Portanto, o filme atua como se fosse um isolante elétrico que permite o acúmulo de carga elétrica como num capacitor. Porém, quando o potencial do eletrodo atinge o potencial de oxidação dos complexos de rutênio o filme se torna condutor, provocando um curto-circuito e um aumento abrupto da corrente. Esse comportamento é similar ao dos diodos e foi observado em eletrodos modificados com duas camadas de polímeros¹¹⁴⁻¹¹⁵.

Fig.69: Voltamogramas cíclicos (A) de uma solução 3,0 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; (B) do eletrodo modificado na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 3,0 mM e (C) de um filme de $[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$, $1,6 \times 10^{-9}$ mol/cm². Foram usados em todos os experimentos eletrodos de carbono vítreo e uma solução 0,25 M de LiTFMS como eletrólito suporte.

Fig. 70: (A) voltamogramas cíclicos de uma solução 3,6 mM de $[Ru^{III}(edta)(H_2O)]^-$ e (B) de um filme de $[NiTPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4](TFMS)_4$, $2,6 \times 10^{-9}$ mol/cm² na presença da solução utilizada em (A). Eletrodos de carbono vítreo e solução 0,25 M de LiTFMS contendo tampão acetato 0,026 M, pH=4,7, foram utilizados em ambos os experimentos.

Fig.71: Voltamogramas cíclicos (A) de uma solução $2,3 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; (B) de um filme de $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$, $4,5 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ e (C) do eletrodo modificado na presença da solução utilizada em (A). Eletrodos de carbono vítreo e solução $0,25 \text{ M}$ de LiTFMS foram utilizados em todos os experimentos.

VIII.b- Propriedades Eletrocatalíticas

VIII.b.1- Redução de O₂

VIII.b.1.1- [FeTPyP{Ru(edta)}₄]

As ferro^{62-63,68,187} e cobalto^{20,69-70,177,188} porfirinas apresentam propriedades catalíticas em relação à redução de O₂, gerando peróxido de hidrogênio ou água. O desenvolvimento de catalisadores eficientes, estáveis e baratos para essa reação é de grande interesse tecnológico, visto que é uma das semi-reações envolvidas no funcionamento das células de combustível. Atualmente tais células operam em condições muito distantes das condições ambiente, ou seja, altas temperaturas e/ou pressão, que diminuem a eficiência da conversão da energia química em energia elétrica. Apesar de parecer uma reação simples, a redução tetraeletrônica do oxigênio molecular não ocorre de forma direta, levando à formação de intermediários reativos de alta energia. Um dos catalisadores mais eficientes é uma enzima: o citocromo-c oxidase.

Fig.72: Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,5 \times 10^{-3}$ M do complexo [FeTPyP{Ru(edta)}₄] contendo $1,0 \times 10^{-3}$ M de [Ru(edta)(H₂O)]⁻, em tampão acetato 0,05 M, pH=4,5, [NaTFA]=0,25 M, (A) solução saturada com argônio e (B) solução saturada com O₂.

As ferro porfirinas¹⁸⁷ são capazes de reduzir o O_2 à H_2O_2 e o H_2O_2 à H_2O , em meio aquoso. O produto gerado depende da relação entre as concentrações do catalisador e do substrato. Quando esta se aproxima de 4 obtém-se preferencialmente água, mas quando a concentração do catalisador é baixa o produto obtido é o peróxido de hidrogênio.

Os voltamogramas cíclicos de uma solução $1,5 \times 10^{-3}$ M do complexo $[FeTPyP\{Ru(edta)\}_4]$ contendo $1,0 \times 10^{-3}$ M de $[Ru(edta)(H_2O)]^-$, na ausência e na presença de O_2 , em tampão acetato são mostrados na figura 72. Quando na presença do substrato, nota-se uma intensa onda catódica, com $E_{pc} \approx 0,0$ V, ou seja, cerca de 0,70 V deslocado em relação à onda de redução do oxigênio, nas mesmas condições. O $[Ru(edta)(H_2O)]^-$ livre apresenta uma atividade catalítica modesta, que provoca um pequeno aumento na corrente catódica, em torno de -0,10 V. Contudo, quando a velocidade de varredura é igual ou superior a 100 mV/s, o efeito é desprezível.

Para estimar a eficiência do catalisador, foi realizado um estudo sistemático no qual foi variado a concentração do catalisador, na faixa de 2×10^{-3} a 3×10^{-6} M, mantendo-se constantes as concentrações de $[Ru(edta)(H_2O)]^-$ e de O_2 . A corrente catalítica foi estimada subtraindo-se os voltamogramas cíclicos da solução saturada com oxigênio e com argônio, respectivamente. Os gráficos de Δi em função do potencial são mostrados na figura 73.

Quando a concentração de $[Fe^{III}TPyP\{Ru^{III}(edta)\}_4]^{3-}$ é superior a 1×10^{-3} M e $[O_2] = 1,3 \times 10^{-3}$ M¹⁸⁷, a onda catalítica aparece em 0,11 V, ou seja deslocado anodicamente 0,13 V em relação ao valor estimado de $E_{1/2}$ do par $Fe^{III/II}$, por meio da espectroeletroquímica. Tal deslocamento somente é observado quando a velocidade de reação entre a espécie cataliticamente ativa e o substrato é muito elevada.

Fig.73: Gráficos de Δi em função do potencial obtidas pela subtração das correntes catódicas das soluções saturadas com O_2 e argônio contendo (a) $1,8 \times 10^{-3}$, (b) $1,8 \times 10^{-4}$ e (c) $3,6 \times 10^{-6}$ M de $[Fe^{III}TPyP\{Ru^{III}(edta)\}_4]^{3-}$. $[Ru(edta)(H_2O)] = 1,8 \times 10^{-3}$ M, $[KCl] = 0,50$ M, tampão acetato 0,05 M, pH=4,5, $v=200$ mV/s, 25 °C.

A natureza do produto formado nas condições da curva "a" foi elucidada utilizando-se o método de Forshey e Kuwana¹⁸⁷, no qual se compara a corrente catalítica com a corrente calculada para a redução monoeletrônica do O_2 , supondo-se que o coeficiente de difusão desta espécie seja igual a $2,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. O número estimado de elétrons transferidos para cada molécula de oxigênio é igual a $4,2 \pm 0,2$. Esse resultado indica que em concentrações elevadas o $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]$ se comporta de modo semelhante ao $[\text{FeTMPyP}]$, reduzindo eficientemente oxigênio molecular a água. No entanto, nota-se que a porfirina polinuclear é mais eficiente, pois é capaz de catalisar tal reação numa concentração inferior ao do $[\text{FeTMPyP}]$.

A medida que a concentração do catalisador diminui, a onda catalítica se desloca para potenciais mais negativos e uma segunda onda aparece em $-0,05 \text{ V}$. Quando a concentração do catalisador se torna muito baixa, por exemplo 10^{-6} M , apenas uma onda larga com $E_{pc} \cong -0,02 \text{ V}$ pode ser observada. Note que esse potencial coincide com o potencial do par $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ estimado espectroeletoquimicamente. Outro ponto que deve ser ressaltado é que a corrente catalítica começa a crescer praticamente no mesmo potencial observado no caso em que a relação concentração do catalisador e do substrato era elevada. Tal potencial coincide com o início da onda de redução dos complexos de rutênio periférico. Contudo, devido à baixa concentração do catalisador, este não consegue reduzir todas as moléculas de O_2 que chegam à superfície do eletrodo. Isso sugere que os grupos $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{pyP})]$ podem atuar como antenas e, portanto, como reservatório de elétrons permitindo a redução multieletrônica do substrato. Essa asserção pode ser melhor compreendida analisando-se a figura 65, onde são mostradas as curvas de distribuição das espécies oxidadas e reduzidas, em função do potencial. Nota-se que a concentração da espécie $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPyP}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})\}_4]^{8-}$ começa a crescer rapidamente a partir de $0,13 \text{ V}$, atingindo o máximo em torno de $-0,12 \text{ V}$. Portanto, a partir daquele potencial existe uma concentração relativamente elevada da espécie totalmente reduzida, em equilíbrio com o complexo de valência mista. Assim, fica claro porque o máximo da onda catalítica foi encontrado em $0,11 \text{ V}$ em altas concentrações do catalisador e em $-0,02 \text{ V}$, em baixas concentrações. Provavelmente, a onda que aparece em $-0,05 \text{ V}$, em concentrações intermediárias de catalisador, é devido à redução da água oxigenada.

VIII.b.2- $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]$

Ao contrário das ferro porfirinas, as cobalto porfirinas¹⁷⁷ somente catalisam a reação de redução de O_2 a H_2O_2 em meio homogêneo. Todavia, Collman, Anson e colaboradores²⁰ mostraram, em 1980, que a cobalto porfirina cofacial catalisa a redução de O_2 à água, num processo tetraeletrônico. Recentemente, Anson e colaboradores⁷¹ fizeram um estudo sistemático, relativo a influência da coordenação de grupos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pyP})]^{2+}$ sobre a atividade catalítica do $\text{CoTPP}_{a-b}\text{Py}_b$, onde $a+b=4$, P e Py são substituintes fenil e piridil, respectivamente.

Fig.74: Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ M de $[\text{Co}^{\text{III}}\text{TPyP}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\}_4]$ e $1,0 \times 10^{-3}$ M de $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$, em tampão acetato 0,05, pH=5,0, $[\text{NaTFA}] = 0,25$ M. (A) Solução saturada de argônio e (B) solução saturada de O_2 .

Os voltamogramas cíclicos de uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ M de $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]$ e $1,0 \times 10^{-3}$ M de $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$, em tampão acetato, na ausência e na presença de O_2 , são mostrados na figura 74. Devido à elevada concentração do complexo de rutênio em relação à porfirina polinuclear, as ondas referentes a esse composto não são visíveis na solução saturada com argônio. No entanto, na presença de O_2 , uma intensa onda catalítica aparece em torno de 0,2 V, indicando a formação da espécie cataliticamente ativa contendo Co^{II} . O potencial de pico mencionado está cerca de 100 mV deslocado negativamente em relação ao $E_{1/2}$ estimado espectroeletoquimicamente, para o par $\text{Co}^{\text{III/II}}$ (0,295 V). Pode-se inferir a partir deste resultado que a reação de redução da cobalto porfirina polinuclear é lenta¹⁸⁹⁻¹⁹⁰, necessitando-se aplicar um sobrepotencial para gerar a espécie ativa a uma velocidade satisfatória.

Os gráficos de Δi catalítico em função do potencial foram obtidos da maneira explicada anteriormente e são mostrados na figura 75. A relação entre a corrente catalítica de pico e a corrente calculada para o par O_2/O_2^- é igual a $1,6 \pm 0,2$, sugerindo a formação de peróxido de hidrogênio como produto de redução.

Fig.75: Gráficos de Δi em função do potencial obtidas pela subtração das correntes catódicas de soluções de $[\text{Co}^{\text{III}}\text{TPyP}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\}_4]^{3-}$, na faixa de 1 a 500 μM , saturadas com O_2 e argônio, na presença de $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})] = 1,0 \times 10^{-3}$ M, $[\text{NaTFA}] = 0,25$ M, tampão acetato 0,025 M, $\text{pH} = 5,0$, $v = 200$ mV/s, 25°C .

Quando a concentração do catalisador é elevada, o máximo da onda catalítica se encontra em 0,2 V, e um ombro pode ser identificado na região de 0,1 V (fig.75). O potencial de pico da onda catalítica se desloca continuamente em direção ao $E_{1/2}$ dos grupos $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{pyP})]$, à medida que a concentração do catalisador diminui. Quando a concentração se torna igual a 1×10^{-6} M o potencial de pico estimado coincide com o potencial dos complexos periféricos. Por outro lado, a corrente catalítica permanece,

praticamente, constante apesar da baixa concentração do catalisador. Para manter tal corrente seria necessário aumentar o número de "turn-over". E, se a velocidade de redução fosse limitada pela energia reorganizacional, a corrente catalítica deveria decrescer continuamente, à medida que a concentração do catalisador fosse diminuindo. Então, o aumento da eficiência do $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]$ como catalisador para a redução do oxigênio à H_2O_2 , somente pode ser explicada supondo-se uma participação dos complexos periféricos⁶⁹ no processo de redução, regenerando rapidamente a espécie cataliticamente ativa.

Anson e colaboradores⁷¹ realizaram estudos catalíticos com o $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]$, adsorvido sobre eletrodos de carbono pirolítico, utilizando voltametria de anel disco rotatório, e comprovaram a formação de H_2O_2 como produto de redução. Além disso, observaram que a presença dos grupos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{pyP})]$ não influencia a atividade catalítica do $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]$, em HClO_4 0,1 M. Nas mesmas condições a cobalto tetra(piridil)porfirina modificada com três ou quatro grupos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pyP})]^{2+}$ são capazes de promover a redução tetraeletrônica do oxigênio molecular. Esse comportamento contrastante, considerando-se que se trata de dois compostos muito similares, foi explicado em função do grande poder retrodoador das pentaaminas de rutênio(II) em relação ao $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})]$. Essa interação deve provocar um grande aumento na densidade eletrônica no anel, ativando a cobalto porfirina.

VIII.b.3- Filmes de Fe e $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{5+}$

Os estudos de filmes de Fe e $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$ como eletrodos modificados para análise de O_2 , encontra-se numa fase bastante incipiente. Abaixo serão mostrados os testes preliminares realizados até o momento.

Na figura 76 são mostrados os voltamogramas cíclicos de um filme da cobalto porfirina polinuclear, de concentração superficial igual a $2,0 \times 10^{-9}$ mol/cm², numa solução de LiTFMS 0,25 M, contendo 0,11 M de HOAc, saturada com argônio ou oxigênio. Na ausência de oxigênio aparecem apenas as ondas correspondentes ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$, em 0,93 V, não sendo detectado o par $\text{Co}^{\text{III/II}}$, da mesma forma que em solução (DMF). As características das ondas são semelhantes às aquelas apresentadas anteriormente, no caso do níquel e zinco porfirinas. Na presença do substrato (Fig. 76B), a corrente catódica começa a crescer lentamente a partir de 0,3 V, atingindo o máximo em torno de -0,2 V. Nota-se que a atividade catalítica do filme não é muito pronunciada. Contudo, o filme é estável e se mantém praticamente inalterado, após várias (cerca de 10) varreduras (fig. 76B, pontilhado), demonstrando ser um sistema promissor.

A atividade catalítica do filme de $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$, nas mesmas condições utilizadas no caso do derivado de cobalto, é muito maior. Na figura 77 são mostrados os voltamogramas cíclicos na ausência e na presença de O_2 . Apesar da onda do par $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ ser muito pequena e irreversível, é possível visualizá-la em torno de 0,17 V. Este se encontra cerca de 200 mV deslocado anodicamente com relação ao do complexo $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]$, demonstrando o caráter receptor eletrônico dos grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ periféricos.

Fig.76: Voltamogramas cíclicos de um filme de $[\text{CoTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$, $2,0 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$, sobre CV, em solução $0,25 \text{ M}$ de LiTFMS contendo $0,11 \text{ M}$ de HOAc , saturada com (A) argônio e (B) oxigênio. A segunda varredura sucessiva na presença de O_2 é mostrado em pontilhado.

Quando a solução contendo o eletrólito suporte é saturada com oxigênio observa-se o aparecimento de uma onda de redução irreversível e intensa, com máximo em 0,11 V. Essa onda apresenta as características de uma onda reversível, cuja intensidade está sendo limitada pela difusão do substrato até a superfície do eletrodo. Apesar da elevada atividade catalítica do filme na primeira varredura, este é rapidamente inativado, como pode ser visto no segundo voltamograma sucessivo. Note que a onda devido ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ sofre pequenas alterações.

Para tentar melhorar a estabilidade do eletrodo modificado com $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$, foi preparado um filme contendo esse complexo e $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]^{3-}$ (fig. 78). O filme foi obtido transferindo-se uma solução contendo as duas ferro porfirinas polinucleares de cargas opostas, numa mistura metanol/água, para a superfície de um eletrodo de carbono vítreo e evaporando-se o solvente. Pode-se observar nos voltamogramas na ausência de O_2 , dois pares de onda correspondentes às reações redox ocorrendo nos dois complexos de rutênio periféricos. Note que a onda do par $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{edta})]^{-2-}$ se encontra em 0,13 V, ou seja, muito próximo do potencial redox do íon ferro nos dois derivados, tornando-o apto a atuar como mediador no processo de transferência eletrônica do eletrodo para o íon Fe^{III} das duas porfirinas. A atividade catalítica do filme é semelhante ao do caso anterior, mas o problema provocado pela desativação do filme ainda persiste, como pode ser observado na figura 78B.

VIII.c- Redução de CO_2

A redução do CO_2 a CO , HCO_2^- , CH_4 e outras espécies¹⁹¹⁻¹⁹⁵ vem sendo estudada com o intuito de se obter compostos de alto teor energético, que possam ser utilizados como combustíveis, ou como método de síntese de outros compostos orgânicos de interesse. Essas reações, como a reação de redução de O_2 a água, envolvem a transferência de vários elétrons e estão acopladas ao transporte de H^+ . E, apesar dos potenciais padrão dessas reações de redução, principalmente daquelas que levam a produtos mais reduzidos, serem relativamente baixos, na prática são muito difíceis de ocorrerem. Para contornar os problemas decorrentes da cinética lenta, vários catalisadores tem sido estudados. Muitos deles são catalisadores moleculares¹⁹² baseados em complexos de Ni^+ , Co^+ , Fe^+ e Re^+ com polipiridinas e ligantes macrocíclicos, tais como ciclâm, ftalocianina, porfirina e seus derivados.

Na figura 79 são mostrados os voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$, em DMF, utilizando eletrodo de carbono vítreo, numa solução saturada com argônio (A) e com CO_2 (C e D). Nota-se que a primeira onda de redução da porfirina torna-se mais intensa sobrepondo-se à segunda onda de redução, enquanto ocorre um aumento expressivo da corrente, no início da onda de redução dos ligantes bipyridina. Na varredura no sentido inverso, percebe-se a diminuição da intensidade do pico anódico da onda de redução da bipyridina e da primeira onda de redução da porfirina, além do completo desaparecimento da onda de reoxidação da níquel porfirina diânion. Essas características são coerentes com a participação da níquel porfirina polinuclear como catalisador no processo de redução do CO_2 . A redução deste substrato na ausência de catalisador, ocorre em potenciais bem mais negativos, como mostrado na figura 79B.

Fig.77: Voltamogramas cíclicos de um filme de $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$, numa solução de LiTFMS 0,25 M e HOAc 0,11 M, saturada com (A) argônio e (B) O_2 . Em pontilhado é mostrado a segunda varredura sucessiva na presença do substrato.

Fig.78: Voltamogramas cíclicos de um filme misto de $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$ e $[\text{FeTPyP}\{\text{Ru}(\text{edta})\}_4]^{4-}$, numa solução de LiTFMS 0,25 M e HOAc 0,11 M, saturada com (A) argônio e (B) O_2 . Em pontilhado é mostrado a segunda varredura sucessiva na presença do substrato.

Fig.79: Voltamogramas cíclicos de uma solução $9,6 \times 10^{-4}$ M de $[\text{NiTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$, em $\text{DMF}/\text{TEAClO}_4$ 0,10 M, 50 mV/s, utilizando eletrodo de carbono vítreo. (A) sol. sat. com argônio, (C) sol. sat. com CO_2 , (D) o mesmo que em (C) após 25 ciclos ininterruptos e (B) voltamograma da solução de eletrólito suporte saturada com CO_2 .

Além de ter uma atividade relativamente elevada, o complexo é bastante estável. Na figura 79D é mostrado o voltamograma obtido após 25 ciclos sucessivos. Observa-se, apenas, um pequeno decréscimo de todas as ondas e o aparecimento de duas ondas anódicas irreversíveis em 0,06 e 0,52 V, de pequena intensidade.

É importante frisar que outros compostos que possuem potenciais redox semelhantes, na faixa de -0,8 a -1,4 V, tais como a [ZnTPP] não catalisam a redução do dióxido de carbono, sugerindo que a catálise não ocorre por meio de um mecanismo de esfera externa. Ao contrário, deve existir uma interação específica entre o íon níquel e o CO₂, para que este seja ativado. Por exemplo, o sítio catalítico de certas bactérias metanogênicas é um derivado reduzido¹⁴⁸ de porfirina contendo Ni(I), denominado fator F-430. Como visto na seção dedicada à voltametria cíclica, a espécie gerada na primeira redução do [NiTPyP{Ru(bipy)₂Cl}₄] possui certo caráter de Ni(I) porfirina. Contudo, a redução dos ligantes bipyridina dos complexos de rutênio periféricos parece intensificar tal caráter, tornando o catalisador mais ativo¹⁶⁰. Além disso, os grupos [Ru(bipy)(bipy')Cl], podem atuar como reservatórios de elétrons, possibilitando a rápida regeneração da espécie ativa, acelerando a redução multieletrônica.

VIII.d- Propriedades Fotofísicas e Fotoquímicas

VIII.d.1- Espectros de Emissão

As porfirinas base-livre, as zinco e magnésio porfirinas emitem^{119,196-201} intensamente quando excitados em quaisquer de suas bandas de absorção eletrônica, mesmo à temperatura ambiente. Para facilitar a compreensão do espectro de emissão dessas moléculas torna-se necessário retornar à figura 27, na qual é mostrada um diagrama de orbitais moleculares qualitativo das porfirinas. O estado excitado de menor energia possui simetria E_u, correspondente à configuração a_{1u}²a_{2u}¹e_g¹, responsável pelo surgimento da transição Q₍₀₋₀₎. Portanto, segundo a regra de Kasha, a transição ocorrerá deste estado excitado para o estado fundamental. No entanto, os espectros de emissão das zinco porfirinas apresentam duas bandas de fluorescência, em torno de 600 e 650 nm, atribuídos às transições dos estados vibracionais 0 (Q₍₀₋₀₎) e 1 (Q₍₀₋₁₎), do estado excitado, para o estado vibracional 0, do estado fundamental. Essas bandas de fluorescência são as imagens especulares das bandas de absorção Q₍₀₋₀₎ e Q₍₁₋₀₎.

Apesar do cruzamento intersistema nas porfirinas e metaloporfirinas ser eficiente e rápida (nanossegundos) as bandas de fosforescência somente podem ser observados à baixa temperatura¹¹⁹, por exemplo em nitrogênio líquido (77 K), nos diversos solventes que formam vidros de qualidade óptica. Podem ser citados como exemplos a mistura de éter etílico, isopentano e etanol, na proporção de 3:3:5 (EPA), o etanol e o isopropanol. Os espectros de fosforescência consistem de uma banda forte (T₀₋₀) e uma segunda banda de menor energia e intensidade variável (T₍₁₋₀₎), na região acima de 700 nm.

Os espectros de absorção e de emissão da [H₂TPyP{Ru(bipy)₂Cl}₄]Cl₄, em solução aquosa, à temperatura ambiente são mostrados na figura 80. A banda de emissão mais intensa se encontra em 652 nm, e uma segunda banda aparece em 703 nm (ombro).

Comparando-se os espectros de absorção e de emissão, constata-se que a primeira encontra-se deslocada batocromicamente apenas 10 nm em relação à banda de absorção de menor energia. Esse comportamento é característico das transições singlete-singlete, ou seja, fluorescência. Logo, pode-se atribuir tais bandas às transições $Q_{x(0-0)}$ e $Q_{x(0-1)}$, respectivamente, para as emissões de maior e menor energia.

Fig.80: (A) Espectro eletrônico de uma solução aquosa $5,8 \times 10^{-6}$ M de $[H_2TPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]Cl_4$, (B) Espectro de fluorescência de uma solução aquosa $1,4 \times 10^{-5}$ M do complexo, à temperatura ambiente, saturada com argônio; $\lambda_{exc} = 434$ nm.

Os espectros de excitação acompanham um perfil semelhante ao do espectro de absorção, inclusive na região da banda MLCT⁸¹ dos complexos de rutênio periféricos. Isto sugere que o estado excitado de menor energia dos grupos $[Ru(bipy)_2Cl(pyP)]^+$ possuem energia maior do que o estado excitado singlete de menor energia da porfirina, em concordância com a atribuição do espectro de emissão sugerido acima. Além disso, é indicativo de que nessa molécula atua o mecanismo de transferência de energia dos complexos periféricos para a porfirina havendo, portanto, uma interação eletrônica significativa entre os dois sítios.

O $[ZnTPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4](TFMS)_4$ apresenta um espectro de emissão semelhante ao da base-livre, em etanol (fig.81A), apresentando duas bandas de fluorescência intensas e bem definidas em 604 e 656 nm, e uma banda fraca em torno de 730 nm. Esta última aparece mesmo na ausência do complexo. Os espectros de excitação (fig.81B) são semelhantes ao espectro de absorção apenas da zinco porfirina, com bandas em 418, 554 e

600 nm. A intensidade das duas bandas de fluorescência aumentam proporcionalmente com a concentração, como mostrado na figura 82A.

Fig.81: (A) Espectro de emissão ($\lambda_{exc}=422$ nm) e (B) de excitação ($\lambda_{em}=655$ nm) do $[ZnTPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4](TFMS)_4$, $8,3 \times 10^{-7}$ M, em etanol. Espectros de C) emissão ($\lambda_{exc}=422$ nm) e de D) excitação ($\lambda_{em}=655$ nm); e espectros de E) excitação ($\lambda_{em}=778$ nm) e de F) emissão ($\lambda_{exc}=450$ nm), de um vidro de etanol absoluto, à 77 K, contendo 2×10^{-6} M do complexo.

O espectro de emissão à 77 K apresenta bandas em 597, 653 e 770 nm (fig.81C). As duas primeiras bandas, apesar de serem mais finas, são correspondentes àquelas observadas à temperatura ambiente. Os espectros de excitação obtidos monitorando-se nas duas primeiras bandas de emissão são semelhantes àqueles obtidos à temperatura ambiente (fig.81D). No entanto, o espectro de excitação obtido acompanhando-se a emissão em 778 nm (fig.81E) apresenta um perfil bem distinto daqueles anteriores. Nesse caso, pode-se identificar as bandas Q, as bandas MLCT dos complexos de rutênio periféricos (500 e 450 nm) e a banda Soret, que aparece como um ombro em torno de 420 nm. A banda intensa e fina que aparece em 510 nm não pode ser atribuída ao complexo, pois ela aparece mesmo na ausência da zinco porfirina polinuclear (experimento realizado apenas com o solvente), nas condições anteriormente citadas. Além disso, o espectro de emissão obtido excitando-se em 450 nm, ou seja, num comprimento de onda no qual somente os complexos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{pyP})]^+$ absorvem, apresenta somente a banda em 770 nm, como pode ser observado na figura 81F. Este é um forte indicativo de que a energia do estado excitado dos complexos de rutênio periféricos é menor que dos estados ^1Q da zinco porfirina.

Poderia se supor que a banda em 770 nm fosse proveniente da emissão dos complexos de rutênio periféricos. No entanto, o complexo análogo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{py})]^+$ possui uma banda larga em 660 nm³⁹, ou seja, 110 nm (2.160 cm^{-1}) deslocado para regiões de maior energia. Logo, o estado emissor, tanto no estado singlete como no triplete, está localizado no anel porfirínico.

Na figura 82B são mostrados os espectros da $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$, na faixa de 0,5 a 4 μM , em etanol, a 77 K. No detalhe, são mostrados os gráficos das intensidades das bandas de emissão em função da concentração. Nota-se que a intensidade das bandas de fluorescência à baixa temperatura não crescem proporcionalmente à concentração, como ocorre à temperatura ambiente (fig.82A). Na realidade, a relação entre as intensidades das bandas de fluorescência e de fosforescência diminui à medida que aumenta a concentração do complexo. Aparentemente, a velocidade de cruzamento intersistema está aumentando com o aumento da concentração. Estudos mais detalhados são necessários para elucidar esse comportamento.

O espectro de emissão de um filme da zinco porfirina polinuclear (fig. 87C), sobre carbono vítreo, difere dos espectros em solução e à 77 K, pois mesmo excitando-se nas bandas Soret ou Q da porfirina, não se observam as bandas de fluorescência. O espectro de emissão do filme é constituído por uma única banda intensa, com máximo em 730 nm. Por outro lado o espectro de excitação se assemelha àquele obtido à baixa temperatura monitorando-se na banda de fosforescência¹¹⁹ ($T_{(0-0)}$). É possível identificar as bandas correspondentes ao grupo porfirínico em 420, 580 e 602 nm, além das bandas MLCT dos complexos de rutênio periféricos, que aparecem como uma banda fraca em torno de 480 e 442 nm. Este resultado está de acordo com aqueles obtidos à baixa temperatura, podendo se considerar o filme como sendo o caso limite, no qual a velocidade de cruzamento intersistema do estado singlete para o triplete se tornou suficientemente elevada, para que a razão entre as intensidades das bandas de fluorescência e de fosforescência tenda a zero. Por outro lado, no sólido as moléculas podem se encontrar numa conformação que diminua a ortogonalidade entre os grupos piridina-ponte e o anel porfirínico, tornando o processo de transferência de energia mais eficiente. Outro fator a ser considerado é o efeito de átomos pesados. Em solução e em baixas concentrações as distâncias entre as moléculas são muito grandes, e as interações intermoleculares são desprezíveis. No filme,

contudo, os íons rutênio(II) encontram-se suficientemente próximos dos grupos zinco porfirina para exercer alguma influência.

Os resultados obtidos podem ser sumarizados por meio do diagrama de Jablonski qualitativo, mostrado na figura 83.

Fig.82: A) Espectros de emissão do $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$, à temperatura ambiente, em etanol, em função da concentração: 0,49; 0,98; 2,0 e 4,1 μM . No detalhe, gráfico da intensidade das bandas de fluorescência ($\blacksquare$ 655 e $\bullet$ 606 nm) em função da concentração B) Espectros de emissão das soluções anteriores a 77 K. No detalhe, gráfico das intensidade de emissão ($\blacktriangle$ 652, $\bullet$ 597 e $\blacksquare$ 770 nm) em função da concentração.

Fig.83: Diagrama de Jablonski qualitativo do complexo $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$

VIII.d.2- Espectros do Estado Excitado

A fotólise-relâmpago ("flash-fotólise") é uma técnica experimental que permite determinar o tempo de vida de espécies no estado excitado e o mecanismo de relaxação. O método tem sido melhorado nas últimas décadas de tal modo que hoje é possível obter uma resolução temporal na faixa de picossegundos e mesmo de fentossegundos, enquanto que à cerca de duas décadas atrás o método parecia estar limitado à escala de sub-microssegundos. Esse avanço somente foi possível com o desenvolvimento dos lasers pulsados e dos sistemas de detecção, que atualmente contam com as facilidades e a capacidade de acumular e analisar dados, oferecido pela informatização.

O sistema de fotólise-relâmpago está esquematizado na figura 84. A técnica se baseia na medida da variação de absorbância da amostra a um λ fixo, imediatamente após a incidência de um pulso de luz monocromática de frequência adequada. O sistema de detecção rápida deve ser ativado concomitantemente com a liberação do pulso de radiação, de forma a registrar os eventos que ocorrem logo após a absorção dos fótons. Para aumentar a sensibilidade do método, geralmente, obtém-se as absorbâncias diferenças em função do tempo. Para tal, é utilizado como referência a própria amostra na ausência do pulso de luz de excitação. Quando a amostra é irradiada uma parte de suas moléculas vai para o estado excitado e a concentração das espécies no estado fundamental diminui. Consequentemente, a absorbância devido a essas espécies também diminui, contribuindo com uma variação negativa. Por outro lado, as novas espécies geradas (moléculas no estado excitado) apresentam um espectro característico, distinto daquele do estado fundamental, e devem contribuir, portanto, com uma variação positiva para a absorbância.

Assim, se forem realizados experimentos de "flash-fotólise" utilizando vários comprimentos de onda de análise, é possível obter o espectro eletrônico das espécies no estado excitado, após corrigir os valores de absorvância em relação à contribuição devido à diminuição da concentração das espécies no estado fundamental.

Fig.84: Esquema simplificado do sistema de fotólise-relâmpago.

No caso das porfirinas polinucleares, devido à presença de dois cromóforos, a análise se torna um pouco mais difícil. No comprimento de onda de excitação utilizado (355 nm), tanto a porfirina como os grupos periféricos absorvem. A porfirina sofre uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ enquanto os complexos de rutênio sofrem uma transição de campo ligante. No caso da porfirina, há uma conversão interna que faz com que a molécula decaia rapidamente para o estado singlete de menor energia. A partir desse estado, pode sofrer um cruzamento intersistema e decair para o estado triplete. No caso dos grupos periféricos, o estado de menor energia é um estado $^3\text{MLCT}$. Como ambas as espécies estão numa mesma molécula espera-se que a transferência de energia entre os dois sítios seja rápida. Portanto, somente a velocidade de desaparecimento do estado excitado de menor energia, esteja ele localizado na porfirina ou nos complexos de rutênio, pode ser acompanhada.

Os estudos de "flash fotólise"²⁰¹⁻²⁰² foram efetuados utilizando-se uma solução aquosa de $[\text{H}_2\text{TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]\text{Cl}_4$, $1,4 \times 10^{-5}$ M ou $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]\text{Cl}_4$, $1,5 \times 10^{-5}$ M, e $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm. Estudos comparativos com $[\text{H}_2\text{TMPyP}](\text{tosilato})_4$ e $[\text{ZnTMPyP}](\text{ClO}_4)_4$, nas mesmas condições experimentais, também foram realizados. As curvas de decaimento foram analisadas considerando-se uma cinética de relaxação de primeira ordem, utilizando um programa dedicado disponível no Laboratório de Fotofísica deste Instituto. Os espectros do estado excitado, não corrigidos, foram obtidos construindo-se o gráfico das absorvâncias diferença, obtidas logo após o término do pulso de 15 ns, do laser de excitação, em função do comprimento de onda do feixe de análise.

Fig.85: Espectros não corrigidos dos estados excitados da (■) $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]\text{Cl}_4$, $1,5 \times 10^{-5}$ M e (●) $[\text{ZnTMPyP}](\text{ClO}_4)_4$, $1,8 \times 10^{-5}$ M, em solução aquosa, $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm.

Fig.86: Espectros não corrigidos dos estados excitados da (■) $[\text{H}_2\text{TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]\text{Cl}_4$, $1,4 \times 10^{-5}$ M e (●) $[\text{H}_2\text{TMPyP}](\text{tosilato})_4$, $1,4 \times 10^{-5}$ M, em solução aquosa, $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm.

O espectro do estado excitado da zinco porfirina polinuclear apresenta bandas em 470, 529 (ombro), 559 (vale), 613 (vale), 642 e 679 nm (fig.85). Comparando-se os espectros do estado excitado da $[\text{ZnTMPyP}]^{4+}$ e da $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$, verifica-se uma grande similaridade. Aliado a este fato e ao desaparecimento das bandas Q pode-se inferir que o estado excitado está localizado no grupo porfirínico, em concordância com os espectros de emissão em solução. O espectro do derivado da porfirina base-livre se assemelha muito ao espectro da zinco porfirina polinuclear e ao do $[\text{H}_2\text{TMPyP}]^{4+}$ (fig.86), apresentando bandas em 481, 537, 616 e 660 nm. O vale que aparece em 520 nm deve ser devido ao desaparecimento da banda $Q_{y(1-0)}$ (518 nm), a mais intensa das bandas do visível, definindo desta forma uma banda em 537 nm. Segundo Holten e colaboradores²⁰², os espectros dos estados singlete e triplete das porfirinas são muito semelhantes. E, as bandas características se encontram na faixa de 650 a 900 nm.

Os tempos de vida dos estados excitados do $[\text{H}_2\text{TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$ e $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$, estimado por fotólise-relâmpago foram iguais a 9×10^{-7} s. Os valores obtidos para o $[\text{H}_2\text{TMPyP}]^{4+}$ e $[\text{ZnTMPyP}]^{4+}$ foram, respectivamente, 1×10^{-5} e 2×10^{-5} s, enquanto que os valores da literatura²⁰¹ se encontram na faixa de alguns milissegundos, para o estado triplete. Esses resultados indicam que as soluções, provavelmente, continham algum tipo de supressor, por exemplo O_2 . A tentativa de se acompanhar a cinética de decaimento da banda de fosforescência em 770 nm da zinco porfirina polinuclear, utilizando-se o espectrofluorímetro PTI LS-100 foi infrutífera. Sabendo-se que a resolução temporal limite do aparelho é de cerca de 5 microssegundos, supõe-se que o tempo de vida do estado triplete seja inferior a esse valor, sendo coerente com os resultados encontrados por flash-fotólise. No caso das porfirinas polinucleares, a presença dos quatro átomos de rutênio na molécula deve diminuir significativamente o tempo de vida das espécies no estado triplete, devido ao efeito do átomo pesado. Portanto, apesar dos tempos de vida dos compostos padrão terem sido bastante influenciados, os tempos de vida encontrados para as porfirinas polinucleares devem apresentar um erro bem menor. Essa asserção se fundamenta no fato de que a eficiência de supressão pelo mecanismo bimolecular é inversamente proporcional à concentração do supressor e o tempo de vida do estado excitado.

VIII.d.3- Espectros de Fotocorrente

O espectro de fotocorrente^{104,203} de um filme de $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$, $5,0 \times 10^{-9}$ mol/cm², numa solução de LiTFMS 0,25 M, saturada com O_2 , é mostrado na figura 87B. As intensidades foram normalizadas utilizando-se a potência da lâmpada em cada comprimento de onda. As medidas foram realizadas com o espectrofotômetro de fibra óptica da Guided Wave. Comparando-se com o espectro eletrônico do complexo no estado sólido (fig.87A), nota-se que são praticamente iguais. É possível discernir com facilidade, no espectro de fotocorrente, as bandas Soret e Q associados à zinco porfirina, assim como a banda MLCT dos complexos de rutênio periféricos. Logo ambos os cromóforos são fotoquimicamente ativos e devem interagir via mecanismos de transferência de energia ou de elétrons.

No caso citado acima, as fotocorrentes observadas são de redução, ou seja, uma substância presente no meio deve estar sendo reduzida quando se incide luz sobre o eletrodo modificado. No caso, tal composto é o oxigênio²⁰³, visto que a intensidade da fotocorrente diminui quando se utiliza uma solução contendo uma concentração menor do mesmo. A reação de oxidação no eletrodo auxiliar é assegurada pelo potenciostato, que aplica um potencial suficiente para que a reação inversa àquela que está ocorrendo no eletrodo de trabalho aconteça, de forma a possibilitar a medida da corrente.

O aparecimento de fotocorrente não é um fenômeno trivial. Caso o material do filme fosse um condutor eletrônico, rapidamente ocorreria a reação de recombinação. Esse processo provocaria a dissipação da energia eletromagnética na forma de calor e não na forma de energia elétrica. Como visto anteriormente, a condução nos filmes de [M-TPyP{Ru(bipy)₂Cl}₄](TFMS)₄ ocorre pelo mecanismo redox. Essa característica faz com que eles se comportem como isolantes, quando todos os sítios eletroquimicamente ativos equivalentes se encontram no mesmo estado de oxidação, e como condutores quando tais sítios apresentam estados de oxidação diferentes.

Considerando-se que o filme é constituído por centenas ou milhares de monocamadas, a luz incidente deve penetrar apenas as primeiras dezenas ou centenas de monocamadas, à partir da superfície. Sendo assim, as moléculas próximas à interface filme/solução podem absorver luz e ir para o estado excitado enquanto que as moléculas próximas à interface filme/eletrodo se mantêm inalteradas. Quando o complexo absorve um fóton, deve ocorrer um processo de separação de cargas, no qual um elétron é transferido dos íons rutênio(II) periféricos para a zinco porfirina. Esse estado é instável e rapidamente sofre processos de recombinação ou supressão. A reação de supressão bimolecular deve consistir na reação entre o O₂ e a zinco porfirina reduzida, pois a fotocorrente é catódica. O eletrodo deve atuar como fonte de elétrons e, rapidamente, aniquilar a vacância gerada pelo mecanismo de condução redox. O mecanismo proposto acima pode ser descrito pelas equações que se seguem:

ou

Fig.87: A) Espectro eletrônico de um filme de $[\text{ZnTPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$ depositado sobre platina polida e (B) espectro de fotocorrente (média de cinco medidas) de um filme do complexo, $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$, LiTFMS 0,25 M, tampão acetato 0,26 M, pH=4,7, $E=0,22 \text{ V}$, solução saturada com O_2 . C) Espectro de excitação ($\lambda_{\text{exc}} = 725 \text{ nm}$) e de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 422 \text{ nm}$) de um filme do complexo sobre placa de carbono vítreo, à temperatura ambiente.

VIII.e- Sumário

As ferro e cobalto porfirinas polinucleares modificadas com Ru(edta) são cataliticamente mais ativas do que as correspondentes porfirinas mononucleares, em relação à redução de O_2 . O mesmo acontece no caso da redução de CO_2 mediada pela $[NiTPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4]$ reduzida. Em ambos os casos foi observado uma interação cooperativa entre o sítio catalítico e os grupos periféricos no sentido de intensificar a atividade, seja pelo aumento do número de elétrons disponíveis por molécula, seja alterando a natureza eletrônica da espécie ativa.

As tetra(piridil)porfirinas modificadas com quatro grupos $[Ru(bipy)_2Cl]^+$ formam filmes contendo várias centenas ou algumas milhares de monocamadas, quando na forma do sal de TFMS. Esses filmes são bastante estáveis, ao contrário dos filmes formados por complexos de rutênio polipiridinas mononucleares. A grande reprodutibilidade e estabilidade dos filmes obtidos, indicam a presença de forças intermoleculares relativamente fortes que orientam a disposição das moléculas no sólido.

As soluções da porfirina base-livre e da zinco porfirina modificadas com $Ru(bipy)_2Cl^+$ são fluorescentes, à temperatura ambiente. À 77 K, tanto as bandas de fluorescência como a de fosforescência, do derivado de zinco, foram observadas. Mas, quando na forma de um filme, há um aumento na eficiência do cruzamento intersistema, fazendo com que o único estado emissor seja o estado tripleto. Em ambos os casos, o estado emissor está localizado no grupo porfirínico.

Os filmes de $[ZnTPyP\{Ru(bipy)_2Cl\}_4](TFMS)_4$ são fotoquimicamente ativos. Os espectros de fotocorrente obtidos são coerentes com a participação dos dois grupos, ou seja porfirina e complexos de rutênio, na produção da corrente foto-induzida. O fato do filme ser um condutor redox, aliado às propriedades fotoquímicas do mesmo, fazem com que as porfirinas polinucleares se comportem como se fossem semicondutores moleculares. Assim, esses filmes poderão ser utilizados para a confecção de dispositivos moleculares que mimetizam o comportamento dos diodos, retificadores de corrente e células fotoelétricas.

IX- Considerações Finais

O trabalho desenvolvido nesta tese abrangeu vários temas de grande interesse, como a redução catalítica do oxigênio molecular e do dióxido de carbono; e o estudo das propriedades fotofísicas, fotoquímicas e eletrocatalíticas de filmes, visando o desenvolvimento de dispositivos optico-eletrônicos e de sensores. Mesmo assim, inúmeros aspectos foram deixados para um estudo futuro, em virtude da extensão do assunto. Os parágrafos que se seguem serão utilizados para apresentar resumidamente as contribuições desta tese para a química e as perspectivas de continuidade do presente trabalho.

As porfirinas polinucleares foram caracterizadas por meio de análise elementar, da voltametria cíclica, das espectroscopias de absorção e de emissão, Raman ressonante e espectroeletróquímica. Todos os resultados foram coerentes com as estruturas propostas nos objetivos desta tese, nas quais quatro complexos de rutênio se encontram coordenados às piridinas da meso-tetra(piridil)porfirina.

As ferro e cobalto porfirinas modificadas com grupos Ruedta se constituíram nos primeiros compostos alternativos, como modelos do citocromo-c oxidase²⁵. Os complexos periféricos mostraram-se capazes de intensificar a atividade eletrocatalítica do sítio ativo central, devido ao aumento na velocidade de transferência de elétrons na superfície do eletrodo e, principalmente, em consequência da disponibilidade de vários elétrons na própria molécula para promover a redução multieletrônica. As idéias que nortearam esses estudos demonstraram estarem corretas e foram reforçadas pelos estudos posteriores de Anson e colaboradores⁷⁰⁻⁷¹, utilizando complexos análogos.

Foi desenvolvido um método de análise¹⁶⁸ de sistemas polinucleares ou misturas, que apresentam dois sítios eletroquimicamente ativos com potenciais muito próximos, impossíveis de serem discernidos por meio de técnicas voltamétricas. Apesar de possuírem essa característica, pode haver uma diferença significativa nos espectros eletrônicos das espécies oxidada e reduzida, que permita o uso dos dados espectroeletróquímicos e da equação de Nernst na análise dos dados. Os valores corretos dos potenciais em questão podem ser obtidos valendo-se do princípio da convergência. Verificou-se por meio deste método que a ferro porfirina é reduzida em potenciais mais negativos que os complexos de rutênio periféricos, no complexo [FeTPyP(Ruedta)₄].

A voltametria de anel-disco rotatório pode ser utilizada para se determinar os produtos da reação¹⁶⁹ catalítica entre as metaloporfirinas polinucleares e o O₂ e a constante de velocidade da reação. Foi desenvolvido um programa que calcula as curvas de trabalho dos eletrodos, utilizando as equações de Alberly e Hitchman²⁰⁴. Tais curvas permitem determinar a constante cinética de um processo EC, baseado na variação da eficiência de coleta em função da velocidade de rotação. Contudo, as medidas foram obscurecidas pela presença de [Ruedta(H₂O)]⁻ em excesso e a reação desta espécie com O₂ e H₂O₂. Estes resultados não foram apresentados.

As meso-tetra(piridil)porfirinas modificadas com grupos $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}$ abriram novos horizontes, visto que são fotoquímica e eletroquimicamente ativos e são solúveis em solventes orgânicos e em água, dependendo do contra-íon utilizado. O sistema resultante da coordenação de grupos $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}^+$ aos quatro resíduos de piridina periféricos dos M-TPyP é bastante complexo, mas apresenta a vantagem de ser inerte, ao contrário dos complexos de Ruedta¹. Trabalhando em solventes orgânicos é possível aplicar potenciais que permitem a monitoração dos seguintes possíveis pares redox: $\text{P}^{2+/+0/-2-}$, $\text{M}^{3+/2+/1+}$, $\text{Ru}^{4+/3+/2+}$ e $\text{bipy}^{0/-2-}$. Utilizando conjuntamente a voltametria cíclica e a espectroeletroquímica, foi possível atribuir inequivocamente até nove processos redox numa mesma supermolécula²⁰⁵.

Os estudos eletroquímicos e espectroeletroquímicos realizados indicaram que os grupos periféricos interagem fracamente com o anel porfirínico. Mesmo assim, o acoplamento eletrônico é suficiente para garantir uma rápida transferência de elétrons entre os dois sítios, tornando-os aptos a mediar uma reação multieletrônica. Esta propriedade foi explorada somente com relação à redução do O_2 ⁶⁸⁻⁶⁹ e de CO_2 ¹⁶⁰.

O potencial do par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ é muito mais positivo do que dos íons ferro ou cobalto coordenados ao anel porfirínico, de modo que não há possibilidade de haver um fluxo de elétrons dos grupos periféricos para o central. Assim, a atividade desses derivados como catalisadores para redução de oxigênio molecular se assemelha ao das porfirinas convencionais. Todavia, durante a redução do derivado de níquel foi comprovado, por meio da reação com iodeto de metila, a formação de uma espécie reduzida que possui grande caráter de $\text{Ni}^{\text{I}}\text{P}$. Esta propriedade é fundamental para que o complexo possa ser utilizado como modelo do fator F-430¹⁴⁸. E, de fato, esse derivado é capaz de catalisar a redução de CO_2 , em DMF. A atividade catalítica aumenta quando ocorre a redução de um ligante bipyridina¹⁶⁰ dos complexos de rutênio periféricos, indicando haver uma interação que aumenta o caráter de $\text{Ni}^{\text{I}}\text{P}$.

Há, contudo, muitos outros substratos interessantes. Por exemplo, é sabido que as ferro e manganês porfirinas são modelos do citocromo P-450²¹, podendo atuar como monooxigenases. Para melhorar a eficiência do catalisador, os íons cloreto dos grupos $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}^+$ podem ser substituídos por H_2O . Os aqua complexos de rutênio polipiridinas podem ser oxidados de modo a formar o oxo complexo de rutênio (IV) e, assim, aumentar o poder oxidante e a capacidade de transferência de íons O^{2-} dos grupos periféricos. Esses complexos foram estudados por Meyer e colaboradores²⁰⁶⁻²⁰⁹ como catalisador em reações de oxidação de substratos orgânicos, tais como álcoois, olefinas e sulfóxidos. Estas características são similares às aquelas observadas nos oxo complexos de ferro e manganês porfirinas²¹⁰. Assim sendo, há perspectivas de que ocorra um efeito sinérgico, gerando um composto com grande atividade catalítica.

As cobalto(I) porfirinas, por sua vez, podem mimetizar a habilidade da vitamina B_{12} em promover a formação de ligações $\text{C}-\text{C}^{211}$. Esta propriedade é decorrente da capacidade das porfirinas contendo íons Co^{I} de formar compostos organometálicos, à partir de haletos de alquila ou vinila e moléculas que tenham o grupo acila. A cadeia ligada diretamente ao íon metálico pode, então, ser adicionada ao carbono de uma olefina, ativada pela presença de um grupo receptor de elétrons. Também, são possíveis as reações

de eliminação redutiva. Os resultados da espectroeletroquímica da cobalto porfirina polinuclear indicou a formação do complexo contendo Co^{I} . E, a possibilidade de se reduzir os ligantes bipyridina dos complexos de rutênio periféricos pode intensificar a atividade catalítica, como ocorre no caso do derivado de níquel frente à redução de CO_2 . Além disso, a redução dos complexos periféricos transforma o composto num catalisador multieletrônico.

As propriedades fotoquímicas e fotofísicas¹¹⁹ dos complexos foram exploradas apenas superficialmente. A porfirina base-livre⁸¹ e a zinco²⁰⁵ porfirina modificadas com grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ emitem intensamente, mesmo à temperatura ambiente, quando excitados nas bandas da porfirina. Contudo, somente a porfirina base-livre parece ter um acoplamento eletrônico suficientemente forte com os grupos periféricos, para que atue o mecanismo de transferência de energia entre os mesmos. Este maior grau de interação pode ser constatado pelo aparecimento de uma intensa banda de transferência de carga, dos íons rutênio(II) periféricos para o anel porfirínico protonado, em 706 nm. Os espectros à baixa temperatura do derivado de zinco revelam a existência de uma banda de fosforescência em 770 nm, além das duas bandas de fluorescência em 597 e 653 nm. A relação entre as intensidades das bandas de fosforescência e de fluorescência é sensível à concentração e merece estudos mais detalhados. O espectro de um filme sobre placa de carbono vítreo apresenta apenas a banda de fosforescência centrada na zinco porfirina, podendo ser considerado a situação limite no qual não há solvente. Os resultados citados e os de "flash-fotólise" indicam que os estados excitados de menor energia destas porfirinas polinucleares estão centrados no anel porfirínico.

O efeito de supressores e a influência da concentração sobre o rendimento quântico de emissão podem ser facilmente determinados, utilizando-se os recursos disponíveis. Porém, esta afirmativa não pode ser estendida às constantes de velocidade de transferência de elétrons e de energia, que certamente exigirão um equipamento com resolução temporal na faixa de picosegundos.

As $[\text{M-TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4](\text{TFMS})_4$ formam filmes bastante homogêneos e estáveis. Estes apresentam propriedades eletrocatalíticas e fotoquímicas, e são condutores de eletricidade e de íons. Este tipo de material tem grande interesse na confecção de dispositivos moleculares^{115,179} e de sensores¹⁰⁷. Os estudos preliminares realizados nesta tese demonstraram que os filmes de $[\text{M-TPyP}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]$ se comportam como diodos quando na presença de espécies redutoras, e são capazes de converter energia luminosa em energia elétrica. Pretendemos dar continuidade a estes estudos com o intuito de caracterizar o sólido com relação à sua estrutura e às propriedades elétricas e fotoelétricas, e desenvolver dispositivo e sensores funcionais.

A relevância desta tese pode ser avaliada à partir dos resultados dos estudos realizados e as perspectivas de continuidade em campos que continuam atuais e em rápida evolução.

X- APÊNDICE

A) Dedução da lei de velocidade da reação de transferência eletrônica.

Considerando-se o mecanismo abaixo

A lei de velocidade⁴¹ para a transformação de D-R em D⁺-R⁻ é:

$$\frac{d[D^+ - R^-]}{dt} = k'_{-1} [D^+ - R^-]^* \quad (\text{eq.II})$$

As concentrações dos complexos ativados podem ser estimados utilizando-se as equações

$$\frac{d[D^+ - R^-]^*}{dt} = v_e [D - R]^* - v_e [D^+ - R^-]^* - k'_{-1} [D^+ - R^-]^* \quad (\text{eq.III})$$

$$\frac{d[D - R]^*}{dt} = k_n [D - R] + v_e [D^+ - R^-]^* - k_{-n} [D - R]^* - v_e [D - R]^* \quad (\text{eq.IV})$$

Considerando-se que as concentrações de [D⁺-R⁻]^{*} e de [D-R]^{*} sejam muito menores que de [D-R] e [D⁺-R⁻], e aplicando-se a aproximação do estado estacionário, temos que

$$[D^+ - R^-]^* = \frac{v_e k_n [D - R]}{v_e k_{-n} + k_{-n} k'_{-1} + v_e k'_{-1}} \quad (\text{eq.V})$$

$$\therefore \frac{d[D^+ - R^-]}{dt} = \frac{v_e k_n k'_{-1} [D - R]}{v_e k_{-n} + v_e k'_{-1} + k_{-n} k'_{-1}} \quad (\text{eq.VI})$$

E, se $k_{-n} = k'_{-1}$, então

$$\frac{d[D^+ - R^-]}{dt} = \frac{v_e k_n}{2 v_e + k_{-n}} [D - R] \quad (\text{eq.VII})$$

Visto que $[D-R] = [D-R]_0 - [D^+ - R^-]$, temos que

$$\frac{d[D^+ - R^-]}{[D - R]_0 - [D^+ - R^-]} = \frac{v_e k_n}{2 v_e + k_{-n}} dt \quad (\text{eq.VIII})$$

Portanto,

$$k_{\text{reação}} = \frac{v_e k_n}{2 v_e + k_{-n}} \quad (\text{eq.IX})$$

B) Dedução da relação entre E_{op} e E_{th} numa reação de transferência eletrônica.

Considerando-se que as curvas de energia potencial do doador (D) e do receptor (R), mostrados na figura 9 (pág.15) possam ser tratados como sendo osciladores harmônicos, os hamiltonianos do estado inicial e final podem ser representados pelas equações

$$H_{AA} = -\frac{1}{2}f \cdot x^2 \quad (\text{eq.X})$$

e

$$H_{BB} = -\frac{1}{2}f(x-a)^2, \quad (\text{eq.XI})$$

onde "a" é a distância entre D e R, "f" é a constante de força do oscilador e x é a variável que indica a posição no eixo das coordenadas nucleares. Considerando-se que H_{AB} seja muito menor que a energia de ativação térmica, $E_{th} = H_{AA}^* = H_{BB}^*$ e $x^* = a/2$, no ponto de intersecção entre as duas parábolas. Logo,

$$E_{th} = -\frac{1}{8}f \cdot a^2. \quad (\text{eq.XII})$$

Por outro lado, a diferença de energia entre as curvas do receptor e do doador quando $x=0$ é igual a

$$(H_{AA} - H_{BB})_{x=0} = -\frac{1}{2}f \cdot a^2. \quad (\text{eq.XIII})$$

O termo $(H_{AA} - H_{BB})_{x=0}$ é a diferença de energia vertical entre o mínimo da curva do doador até a curva do receptor. No caso de complexos simétricos essa diferença é denominada λ e no caso de complexos assimétricos $E_{op} = \lambda + E_0$ (E_0 é a diferença de energia-livre da reação redox). Comparando-se os valores de λ com E_{th} , temos que

$$\frac{\lambda}{E_{th}} = \frac{-f \cdot a^2 / 2}{-f \cdot a^2 / 8} = 4 \quad (\text{eq.XIV})$$

ou seja,

$$E_{th} = \frac{\lambda}{4} = \frac{E_{op}}{4}. \quad (\text{eq.XV})$$

Se a transferência eletrônica for acompanhada por uma variação de energia, ou seja, $E_0 \neq 0$ (complexos assimétricos), temos que

$$H_{AA} = -\frac{1}{2}f \cdot x^2 \quad (\text{eq.100}) \quad \text{e} \quad H_{BB} = -\frac{1}{2}f(x-a)^2 + E_0 \quad (\text{eq.XVI})$$

Quando $H_{AA}=H_{BB}$, temos que

$$x^* = \frac{a(\lambda + E_0)}{2\lambda}. \quad (\text{eq.XVII})$$

Substituindo x^* na equação 100 e rearranjando,

$$E_{th} = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{E_0}{\lambda} \right)^2. \quad (\text{eq.XVIII})$$

Novamente rearranjando e considerando a relação $E_{op}=\lambda+E_0$,

$$E_{th} = \frac{E_{op}^2}{4(E_{op} - E_0)}. \quad (\text{eq.XIX})$$

Assim,

$$\frac{E_{op}}{E_{th}} = \frac{\lambda + E_0}{\frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{E_0}{\lambda} \right)^2}. \quad (\text{eq.XX})$$

Rearranjando

$$\frac{E_{op}}{E_{th}} = \frac{4\lambda}{\lambda + E_0} \quad (\text{eq.XXI})$$

Note que a equação XXI se transforma na eq.XV quando $E_0=0$, como esperado.

XI- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D. Vöet e J.G. Vöet, "Biochemistry", John Wiley & Sons, N.Y., 1990.
2. J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89.
3. D.J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1009.
4. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1021.
5. H.E. Toma, "Influências das Interações de Transferência de Elétrons no Comportamento dos Complexos de Pentaaminrutênio(II) e Pentacianoferrato(II) com Ligantes Insaturados", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1974.
6. H.E. Toma, "Cianoferratos", Tese de Livre Docência, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1979.
7. M.P.D. Mattioli, "Reatividade Substitucional de Complexos de $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ com Ligantes Sulfurados", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1987.
8. C. Creutz e H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3988.
9. C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* 30 (1982) 1.
10. H.E. Toma e A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 176.
11. H.E. Toma, P.R. Auburn, E.S. Dodsworth, M.N. Golovin e A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4257.
12. R.L. Sernaglia, "Espectroscopia e Eletroquímica de Complexos Polinucleares de Rutênio com Pontes Pirazínicas", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1992.
13. C. Cipriano, "Estudo Espectroscópico e Eletroquímico dos Clusters Polinucleares de Acetato de Rutênio", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1989.
14. H.E. Toma, *Química Nova*, 14 (1991) 189.
15. A.D.P. Alexiou, "Síntese, Caracterização e Reatividade de Clusters Trigonais de Acetato de Rutênio", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1993.
16. H.E. Toma, F.M. Matsumoto, e C. Cipriano, *J. Electroanal. Chem.* 346 (1993) 261.

17. I.H. Kuwabara, "Compostos Poliimínicos de Ferro(II): Síntese, Caracterização e Reatividade", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1993.
18. V. Balzani e F. Scandola, "Supramolecular Photochemistry", Ellis Horwood, Chichester, Inglaterra, 1991.
19. K. Araki, "Síntese e Propriedades de Novas Porfirinas Polimetalladas", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1989.
20. J.P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval e F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 102(1980)6027.
21. M.J. Gunter e P. Turner, *Coord. Chem. Revs.* 108 (1991) 115.
22. D. Lexa, M. Momenteau, J. Mispelter e J.-M. Savèant, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 30.
23. J.S. Connolly e J.R. Bolton, "Intramolecular Electron Transfer: History and Some Implications for Artificial Photosynthesis", em "Photoinduced Electron Transfer", parte D, cap. 6.2, pág. 303, M.A. Fox e M. Chanon (editores), N.Y., 1988.
24. M.R. Wasielewski, *Chem. Rev.* 92 (1992) 435.
25. E.-I. Ochiai, "Bioinorganic Chemistry - An Introduction", Allyn Bacon, Inc., London, 1977, págs. 103 e 150.
26. J.S. Lindsey, *New J. Chem.* 15 (1991) 153.
27. D.F. Shriver, P.W. Atkins e C.H. Langford, "Inorganic Chemistry", Oxford University Press, Oxford, 1990, caps. 7, 14 e 15.
28. T. Matsubara e C. Creutz, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1956.
29. D.H. Macartney, *Revs. Inorg. Chem.* 9 (1988) 101.
30. H. Taube, *Comm. Inorg. Chem.* 1 (1981) 17.
31. W.L. Jolly, "Modern Inorganic Chemistry", McGraw-Hill, N.Y., 1984, pág. 481.
32. S. Sanders, H.C. Anderson e J.K.M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 907.
33. J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier e D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 84 (1987) 2565.

34. C.O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage e J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3043.
35. V. Balzani e V. Carassiti, "Photochemistry of Coordination Compounds", Academic Press, N.Y., 1970.
36. C.A. Parker, "Photoluminescence of Solutions", Elsevier, N.Y., 1968.
37. C.A. Parker, "Photoluminescence of Solutions", Elsevier, N.Y., 1968, pág. 72.
38. A.B.P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, N.Y., 1968, cap.6.
39. A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser e A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Revs.* 84 (1988) 85.
40. V. Balzani e F. Scandola, "Supramolecular Photochemistry", Ellis Horwood, Chichester, Inglaterra, 1991, pág. 44-45.
41. M.D. Newton e N. Sutin, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 35 (1984) 437.
42. J.J. Zuckerman (editor), "Electron-Transfer and Electrochemical Reactions", em *Inorganic Reactions and Methods*, vol.15.
43. R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 966
44. F.T.P. Lellis, "Reações de Transferência Eletrônica em Alguns Complexos de V^{2+} , Co^{3+} e Eu^{3+} ", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1983.
45. N.S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* 8 (1967) 391.
46. N. Sutin, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 275.
47. H.E. Toma e R.A. Murakami, *Inorg. Chim. Acta.* 93 (1984) L33.
48. J.R. Miller, L.T. Calcaterra e G.L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3047.
49. M.D. Todd, K.V. Mikkeken, J.T. Hupp e M.A. Ratner, *New. J. Chem.* 15 (1991) 97.
50. J.J. Hopfield, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 71 (1974) 3640.
51. M.B. Robin e P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10 (1967) 247.
52. J.B. Flanagan, S. Margel, A.J. Bard e F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4248.
53. M.F. Sokol, D.H. Evans, K. Niki e T. Yagi, *J. Electroanal. Chem.* 108 (1980) 107.

54. D.E. Richardson e H. Taube, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1278.
55. J.E. Sutton e H. Taube, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3125.
56. J.G. Galvert e J.N. Pitts Jr., "Photochemistry", John Wiley & Sons, N.Y., 1966, cap.4.
57. S. Speiser, *J. Photochem.* 22 (1983) 195.
58. D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836.
59. G.L. Closs, P. Piotrowiak, J.M. McInnis e G.R. Flemming, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2657.
60. G.L. Closs, M.D. Johnson, J.R. Miller e P. Piotrowiak, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3751.
61. N.N. Greenwood e A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Pergamon Press, N.Y., 1984, cap.14.
62. T. Kuwana, M. Fujihira, K. Sunakawa e T. Osa, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 88 (1978) 299.
63. A. Bettelheim e T. Kuwana, *Anal. Chem.* 51 (1979) 2257.
64. A. Bettelheim, R.J.H. Chan e T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 99 (1979) 390.
65. J. Zagal, R.K. Sen e E.B. Yeager, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 83 (1977) 207.
66. J. Zagal, R.K. Sen e E.B. Yeager, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 3379.
67. R.R. Durand Jr., C.S. Bencosme, J.P. Collman e F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2710.
68. H.E. Toma e K. Araki, *J. Chem. Res.* (1990) 82.
69. K. Araki e H.E. Toma, *Inorg. Chim. Acta.* 179 (1991) 293.
70. C. Shi e F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 9564.
71. B. Steiger, C. Shi e F.C. Anson, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 2107.
72. D.E. Harrison e H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5706.
73. D.E. Harrison, E. Weissberg e H. Taube, *Science* 159 (1968) 320.

74. J.P. Collman, J.E. Hutchison, M.A. Lopez, R. Guillard e R.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2794.
75. D. Vöet e J.G. Vöet, "Biochemistry", John Wiley & Sons, N.Y., 1990, cap. 22.
76. M. Grätzel, "Solar Energy Harvesting", em Photoinduced Electron Transfer", parte D, cap.6.3, pág.394, M.-A. Fox e M. Chanon (editores), N.Y., 1988.
77. J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Ruber e H. Michael, *J. Mol. Biol.* 180 (1984) 385.
78. W. Schulmann, H.-P. Josel, H. Parlar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 241.
79. A.D. Hamilton, H.-D. Rubin e A.B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7255.
80. J.L. Sessler, V.L. Capuano e A.K. Burrell, *Inorg. Chim. Acta.* 204 (1993) 93.
81. K. Araki e H.E. Toma, *J. Coord. Chem.* 30 (1993) 9.
82. E.S. Schmidt, T.S. Calderwood e T.C. Bruice, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3718.
83. R.G. Wolkman e D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 3079.
84. M. Gubekmann, A. Harriman, J.-M. Lehn e J.L. Sessler, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 308.
85. I. Tabushi e T. Sasaki, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1913.
86. I. Tabushi, S.-I. Kugimiya e T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5159.
87. J.L. Sessler, M.R. Johnson, T.-Y. Lin e S.E. Creager, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3659.
88. J.L. Sessler, M.R. Johnson e T.-Y. Lin, *Tetrahedron* 45 (1989) 4767.
89. A.D. Joran, B.A. Leland, G.G. Geller, J.J. Hopfield e P.B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6090.
90. R.A. Cornier, M.R. Posey, W.L. Bell, H.N. Fonda e J.S. Connolly, *Tetrahedron* 45 (1989) 4831.
91. A. Osuka, S. Nakajima, K. Maruyama, N. Mataga e T. Asahi, *Chem. Lett.* (1991) 1003.
92. D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, L.R. Makings, G.R. Seely, X. Ma, T.T. Trier e F. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7567.

93. D. Gust, T.A. Moore, S.J. Lee, E. Bittermann, D.K. Luttrull, A.A. Rehms, J.M. DeGraziano, X. Ma, F. Gao, R.E. Belford e T.T. Trier, *Science* 248 (1990) 199.
94. E. Kimura, X. Bu, M. Shionoya, S. Wada e S. Maruyama, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 4542.
95. J.-P. Collin, V. Heitz e J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, 32 (1991) 5977.
96. C.O. Dietrich-Buchecker, P.A. Marnot e J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5291.
97. P. Kus, H. Knerr e L. Czuchajowski, *J. Heteroc. Chem.* 28 (1991) 7.
98. S. Noblat, C.O. Dietrich-Buchecker e J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5829.
99. L. Salmon, J.-B. Verlhac, C. Bied-Charreton, C. Verchère-Béaur, A. Gaudemer e R.F. Pasternack, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 519.
100. S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, M. Ciano, A. Juris e V. Balzani, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 2982.
101. G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano e V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 2944.
102. G.F. Strouse, L.A. Worl, J.N. Younathan e T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9101.
103. H.D. Abruña, *Coord. Chem. Rev.* 86 (1988) 135.
104. A.J. Downard, N.A. Surridge, S. Gould, T. Meyer, A. Deronzier e J.-C. Moutet, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6754.
105. T.M. Metzger e C.A. Panetta, *New. J. Chem.* 15 (1991) 209.
106. H. Wohltjen, *Anal. Chem.* 56 (1984) 87A.
107. M. Emmelius, G. Pawlowski e H.W. Volmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1445.
108. D.A. Parthenopoulos e P.M. Rentzepis, *Science* 245 (1989) 843.
109. J.J. Hopfield, J.N. Onuchic e D.N. Beratan, *Science* 241 (1988) 817.
110. J.J. Hopfield, J.N. Onuchic e D.N. Beratan, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6350.
111. E. T.T. Jones, O.M. Chyan e M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5526.

112. G.P. Kittesen, H.S. White e M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7389.
113. P. Denisevich, K.M. Willman e R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4727.
114. H.D. Abruña, P. Denisevich, M. Umaña, T.J. Meyer e R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1.
115. C.E.D. Chidsey e R.W. Murray, *Science* 231 (1986) 25.
116. B.P. Sullivan, D.J. Salmon e T.J. Meyer, *Inorg. Chem.* 17(1978)3334.
117. M. Gouterman, *J. Molec. Spectr.* 6(1961)138.
118. P.J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim e Y.C. Liu, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 386.
119. M. Gouterman, "The Porphyrins", D. Dolphin (editor), Academic Press, N.Y., vol. III, cap. 1, 1979.
120. M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 1139.
121. K. Kalyanasundaran, *Coord. Chem. Revs.* 46 (1982) 159.
122. E.B. Fleischer e L.E. Webb, *J. Phys. Chem.* 67(1963)1131.
123. P. Hambright e E.B. Fleischer, *Inorg. Chem.* 9(1970)1757.
124. E.B. Fleischer, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 493.
125. R.J.H. Clark e T.J. Dines, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25(1986)131.
126. J.M. Burke, J.R. Kincaid e T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* 100(1978)6077.
127. X.-Y. Li, R.S. Czernuszewicz, J.P. Kincaid e T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7012.
128. T.G. Spiro, R.S. Czernuszewicz e X.-Y. Li, *Coord. Chem. Revs.* 100 (1990) 541.
129. N. Blom, J. Odo, K. Nakamoto e D.P. Strommen, *J. Phys. Chem.* 90(1986)2847.
130. V.R.L. Constantino, H.E. Toma, L.F.C. de Oliveira e P.S. Santos, *J. Raman Spectr.* 23(1992)629.
131. K. Araki, P.S. Santos e H.E. Toma, *Spectr. Letters* 26(1993)1417.
132. T. Koyama, M. Yamaga, M. Kim e K. Itoh, *Inorg. Chem.* 24(1986)4258.

133. J.M. Burke, J.R. Kincaid, S. Peters, R.R. Gagne, J.P. Collman e T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* 100(1978)6083.
134. G. Chottard, P. Battioni, J.-P. Battioni, M. Lange e D. Mansuy, *Inorg. Chem.* 20(1981)1718.
135. H. Oshino, T. Ama, T. Watanabe, J.R. Kincaid e K. Nakamoto, *Spectrochim. Acta.* 40A(1984)863.
136. H.C. Bajaj e R. van Eldik, *Inorg. Chem.* 27(1988)4052.
137. H.C. Bajaj e R. van Eldik, *Inorg. Chem.* 29(1990)2855.
138. B.P. Sullivan, D. Conrad e T.J. Meyer, *Inorg. Chem.* 24(1985)3640.
139. K.M. Kadish, C. Araullo, G.B. Maiya, D. Sazou, J.-M. Barbe e R. Guillard, *Inorg. Chem.* 28(1989)2528.
140. N.R. Davies e T.L. Mullins, *Aust. J. Chem.* 20(1967)657.
141. A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.* 29(1990)1271.
142. K.M. Kadish, D. Sazou, Y.M. Liu, A. Saoiabi, M. Ferhat e R. Guillard, *Inorg. Chem.* 27(1988)686.
143. K.M. Kadish, M.M. Franzen, B.C. Han, C. Araullo-McAdams, D. Sazou, *J. Am. Chem. Soc.* 113(1991)512.
144. K.M. Kadish, D. Sazou, Y.M. Liu, A. Saoiabi, M. Ferhat e R. Guillard, *Inorg. Chem.* 28(1989)2542.
145. K.M. Kadish, M.M. Franzen, B.C. Han, C. Araullo-McAdams e D. Sazou, *Inorg. Chem.* 31(1992)4399.
146. M.W. Renner, L.R. Furenlid, K.M. Barkigia, A. Forman, H.K. Shim, D.J. Simpson, K.M. Smith e J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* 113(1991)6891.
147. M.M. Stolzenberg e M.T. Stershic, *J. Am. Chem. Soc.* 110(1988)6391.
148. M.M. Stolzenberg e M.T. Stershic, *J. Am. Chem. Soc.* 110(1988)5397.
149. K.M. Kadish, D. Sazou, Y.M. Liu, A. Saoiabi, M. Ferhat e R. Guillard, *Inorg. Chem.* 27(1988)1198.
150. S. Jeon e T.C. Bruice, *Inorg. Chem.* 31(1992)4843.

151. M. Elliot e J.K. Arnette, *Inorg. Chem.* 25(1986)2867.
152. C. Swistak e K.M. Kadish, *Inorg. Chem.* 26(1987)405.
153. D. Lexa, M. Momenteau, J.-M. Savéant e F. Xu, *Inorg. Chem.* 25(1986)4294.
154. X.H. Mu e F.A. Schultz, *Inorg. Chem.* 31(1992)3351.
155. S.L. Kelly e K.M. Kadish, *Inorg. Chem.* 21(1982)3631.
156. K.M. Kadish e S.L. Kelly, *Inorg. Chem.* 18(1979)2968.
157. F.A. Walker, D. Beroiz e K.M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3484.
158. W.R. Scheidt, Y.J. Lee e D.S. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3191.
159. D.P. Rillema e D.S. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1979) 849.
160. K. Araki e H.E. Toma, *J. Chem. Research* (submetido)
161. D. Chang, T. Malinski, A. Ulman e K.M. Kadish, *Inorg. Chem.* 23(1984)817.
162. P.A. Forshey e T. Kuwana, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 693
163. C. Araullo-McAdams e K.M. Kadish, *Inorg. Chem.* 29(1990)2749.
164. K.M. Kadish, X.Q. Lin e B.C. Han, *Inorg. Chem.* 26(1987)4161.
165. X.Q. Lin, B. Boisselier-Cocolios e K.M. Kadish, *Inorg. Chem.* 25(1986)3242.
166. T. Yoshida, T. Iida, T. Shirasagi, R.-J. Lin e M. Kaneko, *J. Electroanal. Chem.* 344(1993)355.
167. A.R. Guadalupe, D.A. Usifer, K.T. Polts, H.C. Hurrell, A.-E. Mogstad e H.D. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.* 110(1988)3462.
168. K. Araki e H.E. Toma, *J. Electroanal. Chem.* 297(1991)301.
169. K. Araki, C.-F. Shu e F.C. Anson, *Inorg. Chem.* 30(1991)3043.
170. H.E. Toma, P.S. Santos, M.V.D. Mattioli e L.H.A. Oliveira, *Polyhedron* 6(1987)603.
171. D.F. Rohrbach, E. Deutsch e R.F. Pasternack, *Inorg. Chem.* 16(1977)2650.
172. H.E. Toma e K. Araki, *J. Coord. Chem.* 24(1991)1.

173. T.J. Meyer, *Acc. Chem. Research* 22 (1989) 163.
174. G. Ramachandraiah, F. Bedioui e J. Devynck, *J. Electroanal. Chem.* 319(1991)395.
175. T. Atoguchi, A. Aramata, A. Kazusaka e M. Enyo, *J. Electroanal. Chem.* 318(1991)309.
176. N.A. Surridge, J.T. Hupp, S.F. McClanahan, S. Gould e T.J. Meyer, *J. Phys. Chem.* 93(1989)304.
177. R.J.H. Chan, Y.O. Su e T. Kuwana, *Inorg. Chem.* 24(1985)3777.
178. C.P. Horwitz e Q. Zuo, *Inorg. Chem.* 31(1992)1607.
179. M.S. Wrighton, *Science* 231 (1986) 32.
180. E. Laviron, "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard (editor), vol. 12, M. Dekker, N.Y., 1982.
181. P.G. Pickup, W. Kutner, C.R. Leidner e R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1991.
182. J.G. Eaver, H.S. Munro e D. Parker, *Inorg. Chem.* 26(1987)644.
183. S. Cosnier, A. Deronzier e J.C. Moutet, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 193(1985)193.
184. S. Cosnier, A. Deronzier e J.C. Moutet, *J. Phys. Chem.* 89(1985)4895.
185. P.G. Pickup e R.W. Murray, *J. Electrochem. Soc.:Electrochem. Sci. Tech.* 131 (1984) 833.
186. J.C. Jerningan e R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1034.
187. P.A. Forshey e T. Kuwana, *Inorg. Chem.* 22(1983)699.
188. C. Shi e F.C. Anson, *Inorg. Chem.* 31(1992)5078.
189. R.D. Chapman e E.B. Fleicher, *J. Am. Chem. Soc.* 104(1982)1575.
190. R.D. Chapman e E.B. Fleicher, *J. Am. Chem. Soc.* 104(1982)1582.
191. S. Fukuzumi, S. Mochizuki e T. Tanaka, *Inorg. Chem.* 28(1989)2459.
192. J.P. Collin e J.P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* 93(1989)245.

193. M. Hammouche, D. Lexa, M. Momenteau e J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **113**(1991)8455.
194. S. Kapusta e N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.:Electrochem. Science and Tech.* (1984)1511.
195. E. Fujita, C. Creutz, N. Sutin e D.J. Szalda, *J. Am. Chem. Soc.* **113**(1991)343.
196. M. Gouterman e G.-E. Kalil, *J. Mol. Spectr.* **53**(1974)88.
197. R.L. Ake e M. Gouterman, *Theoret. Chim. Acta. (Berlim)* **15**(1969)20.
198. D.J. Quimby e F.R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**(1975)5111.
199. P.G. Seybold e M. Gouterman, *J. Mol. Spectr.* **31**(1969)1.
200. A. Harriman, *J. Chem. Soc. Faraday* **76** (1980) 1978.
201. K. Kalyanasundaram e M. Neumann-Spallart, *J. Phys. Chem.* **86**(1982)5163.
202. J. Rodriguez, C. Kirmaier e D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 6500.
203. C. Hidalgo-Luangdilok e A.B. Bocarsly, *Inorg. Chem.* **29**(1990)2894.
204. W.J. Albery e M.L. Hitchman, "Ring-Disc Electrodes", Clarendon Press, Oxford, 1971.
205. K. Araki e H.E. Toma, *J. Photochem. Photobiol.* (submetido)
206. K.J. Takeuchi, G.J. Samuels, S.W. Gersten, J.A. Gilbert e T.J. Meyer, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1409.
207. J.C. Dobson, W.K. Seok e T.J. Meyer, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1514.
208. W.K. Seok e J.C. Dobson e T.J. Meyer, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 5.
209. S.A. Adeyemi, A. Dovletoglou, A.R. Guadalupe e T.J.Meyer, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 1375.
210. B. Meunier, M.-E. Carvalho, O Bortolini e M. Momenteau, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 161.
211. R. Scheffold, S. Abrecht, R. Orlinski, H.-R. Ruf, P. Stamouli, O Tinembart, L. Walder e C. Weymuth, *Pure & App. Chem.* **59** (1987) 363.

CURRICULUM VITAE

1. Dados Pessoais

nome: Koiti Araki

data de nascimento: 01/12/1963

nacionalidade: Brasileiro

naturalidade: Atibaia (SP)

estado civil: Casado

2. Formação

2.1- educação básica: E.E.P.S.G. Major Juvenal Alvim - Atibaia (SP)

2.2- graduação: Bacharel e Licenciado em Química

Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP

2.3- mestrado: "Síntese e Propriedades de Novas Porfirinas Polimetalladas"

área: Química Inorgânica (1987)

instituição: Instituto de Química - Universidade de São Paulo

orientador: Prof. Dr. Henrique E. Toma

3. Ocupação

cargo: Prof. Assistente

área: Química Inorgânica

instituição: Instituto de Química - USP

período: 11/1987 até o presente

4. Bolsa

órgão financiador: Projeto BID/USP (Formação de Recursos Humanos)

instituição: California Institute of Technology, Pasadena, Califórnia, USA.

orientador: Prof. Dr. Fred. C. Anson

setor: Division of Chemistry and Chemical Engineering

período: 03/09/1990 a 25/02/1991

5. Seminário

evento: Workshop de Catálise Não Convencional

tema: "Catálise Redox"

local: Instituto de Química - USP

data: 04/09/1992

6. Projeto

discriminação: SPIN 01/90 Nº 0108/91: "Síntese, Extração, Purificação e Recuperação de Materiais Estratégicos de Interesse Biológico e Tecnológico"

tema: "Síntese de Compostos Inorgânicos e Estratégicos para as Áreas de Novos Materiais e Catálise"

órgão financiador: FINEP/SP

membros: Henrique E. Toma, Denise O. Silva, Vera R.L. Constantino e Koiti Araki

7. Tradução de Livro

"University Chemistry", B.M. Mahan e R.J. Myers, Benjamin/Cummings Publs. Company, Inco., Menlo Park, California, USA, 4ª ed., 1987;

"Química: um Curso Universitário" - Editora Edgard Blücher Ltda, SP, 1993

tradutores: Henrique E. Toma, Denise O. Silva, Koiti Araki e Flávio M. Matsumoto

8. Publicações

1. Henrique E. Toma e Koiti Araki, "Comportamento Espectroeletróquímico de uma Porfirina Polimetálica", *Anais do VI Simp. Bras. Eletroquim. Eletroanal.* (1988) 183-190.
2. Henrique E. Toma e Koiti Araki, "Synthesis and Properties of a New Polymetallated Iron Porphyrin", *J. Chem. Research* (1990) 82-83.
3. Henrique E. Toma e Koiti Araki, "Comportamento Espectroeletróquímico e Eletrocatalítico de uma Cobalto Porfirina Tetrametalada", *Anais do VII Simp. Bras. Eletroquim. Eletroanal.* (1990) 197-202.
4. Henrique E. Toma e Koiti Araki, "Electrochemical Studies of Dimethyl Sulphoxide Complexes of Ruthenium(II/III) with EDTA", *J. Coord. Chem.* 24 (1991) 1-8.
5. Henrique E. Toma e Koiti Araki, "Synthesis and Electrochemical Behavior of a Tetrametallated Cobalt Porphyrin", *Inorg. Chim. Acta.* 179 (1991) 293-296.
6. Henrique E. Toma e Koiti Araki, "Spectroelectrochemical Analysis of Overlapping Redox Processes in a Tetrametallated Iron Porphyrin", *J. Electroanal. Chem.* 297 (1991) 301-307.

7. Fred. C. Anson, Ching-Fong Shu e Koiti Araki, "Electrochemical and Spectral Characterization of the "Square Scheme" for the Substitution of N-Methylpirazinium Cation on the Ethylenediamine-Tetraacetate Complexes of Ru(III) e Ru(II), *Inorg. Chem.* 30 (1991) 3043-3047.
8. Henrique E. Toma, Francisca N. Rein, Sheila G. Câmara e Koiti Araki, "Spectroelectrochemical and Kinetic Behavior of the [Ru(edta)(diethyldithiocarbamate)] Complex", *Transition Metal Chem.* 17 (1992) 535-538.
9. Henrique E. Toma e Koiti Araki, "Caracterização Espectroeletróquímica de um Modelo Fotossintético Constituído por Tetrapiridilporfirina de Cobre com Grupos Rutênio-Bipiridina Periféricos", *An. VIII Simp. Bras. Eletroquím. Eletroanal.* (1992) 326.
10. Koiti Araki, Paulo S. Santos e Henrique E. Toma, "Electronic and Ressonance Raman Spectra of a Multibridged Iron Porphyrin", *Spectr. Letters* 26 (1993) 1417-1426.
11. Henrique E. Toma e Koiti Araki, "Synthesis and Characterization of a Multibridged Porphyrin Complex Containing Peripheral Bis(Bipyridine)Ruthenium(II) Groups", *J. Coord. Chem.* 30 (1993) 9-17.
12. Koiti Araki e Henrique E. Toma, "Spectroelectrochemistry and Electrocatalytic Properties of a Tetraruthenated Nickel Porphyrin", *J. Chem. Res.* (aceito).
13. Koiti Araki e Henrique E. Toma, "Luminescence, Spectroelectrochemistry and Photoelectrochemical Properties of a Tetraruthenated Zinc Porphyrin", *J Photochem. Photobiolo.* (aceito).